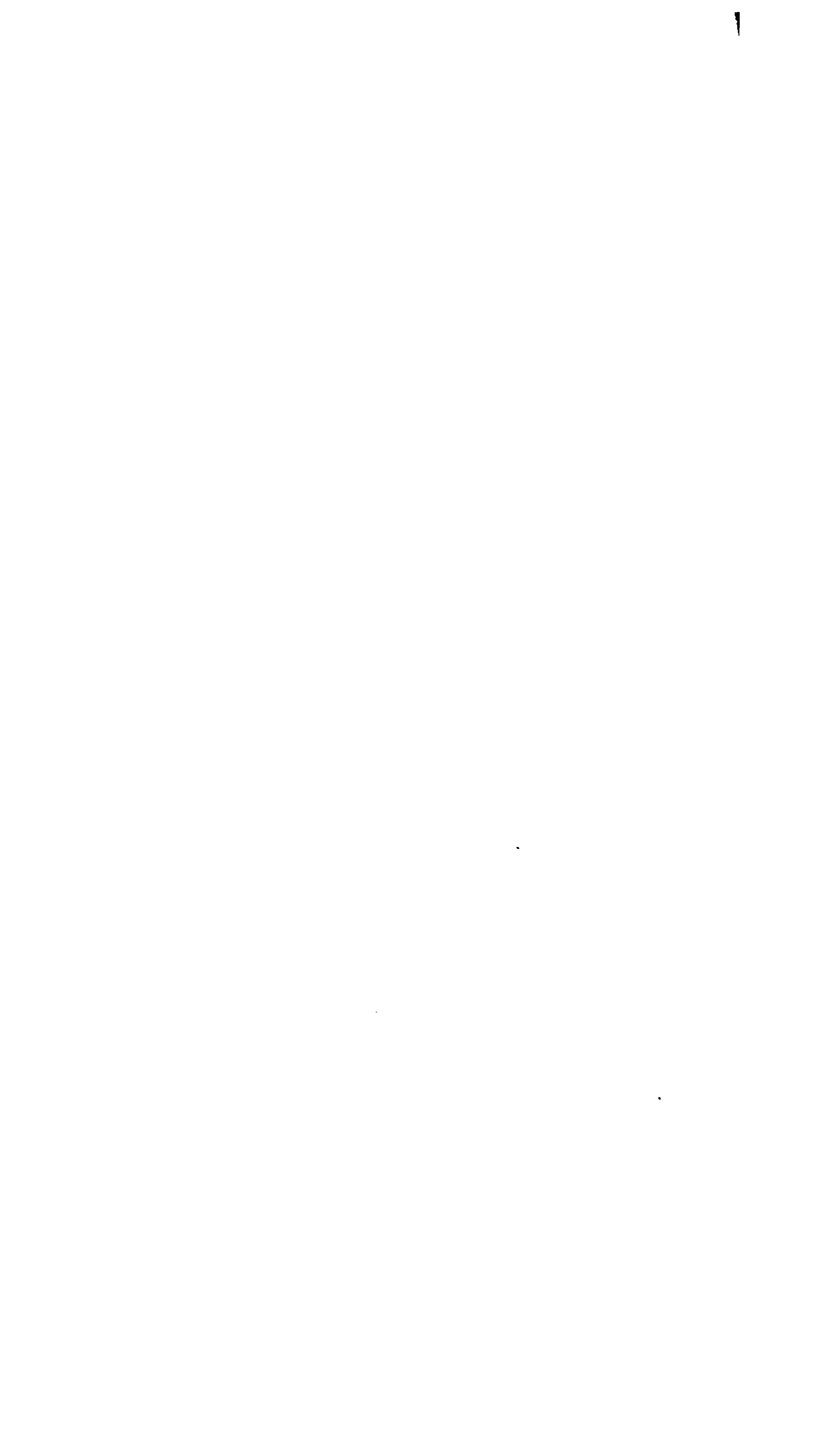






JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

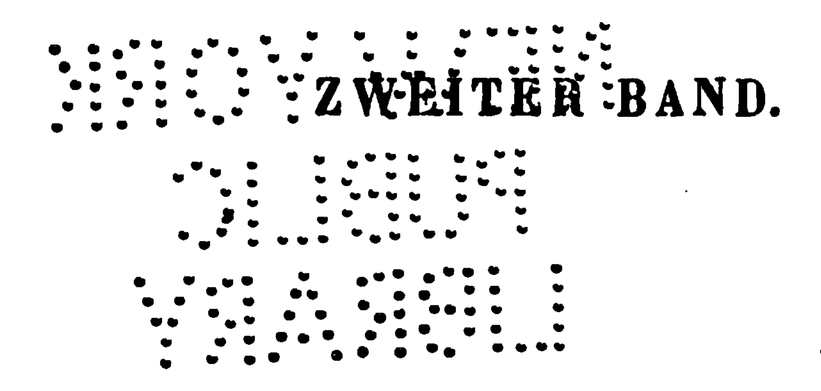
ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER.

PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1854.



ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1854.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

GUSTAV WERTHER.

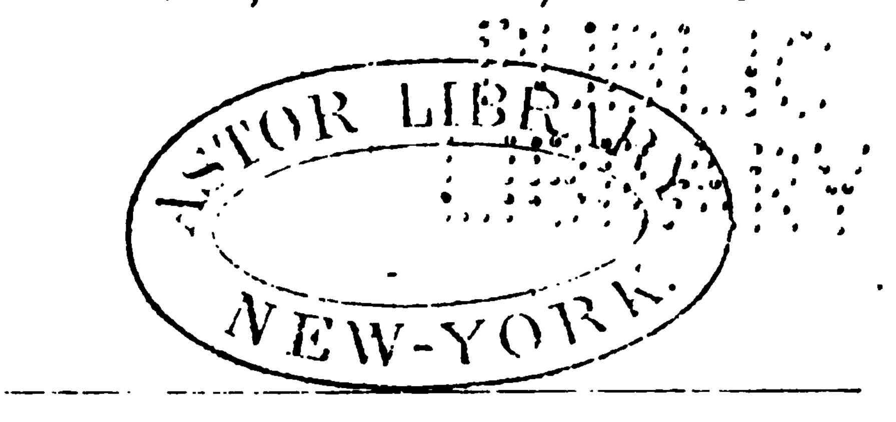
PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

ZWEI UND SECHZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BRUSH, CHANCEL, EBERMAYER, GERHARDT, GRIMM, NEUBAUER, STÄDELER, R. WAGNER.



LEIPZIG 1854.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des zwei und sechzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Auffindung von Quecksilber in der Lüneburgischen Diluvial-Formation.

Grosses Aufsehen machte mit Recht vor zehn Jahren die Nachricht von dem Vorkommen von Quecksilber in der Diluvial-Formation zu beiden Seiten des Tajo in der Gegend von Lissabon, wo man es schon vor langer Zeit aufgefunden, die Gewinnung aber aufgegeben hatte, weil sie die Betriebskosten nicht deckte. Ein zweites höchst merkwürdiges Beispiel von dem Vorkommen des Quecksilbers in einem Diluvial-Gebilde liefert eine neuerlich in der Gegend von *Lüneburg* gemachte Entdeckung, über welche J. Fr. L. Hausmann in den Studien des Gött. Vereins bergmänn. Freunde nähere Nachrichten gegeben hat, denen wir Folgendes entnehmen:

Die Hauptmasse des norddeutschen Diluvial-Gebildes besteht aus *Sand*, der in verschiedenen Abänderungen, bald als gröberer, oft mit Theilen von Thon gemengter, nicht selten von Eisenoxydhydrat durchdrungener *Triebsand*, bald als feinerer und reinerer *Flugsand* erscheint, worin die mannichfaltigsten Gerölle und Geschiebe nordischer Gebirgsarten von der abweichendsten Grösse, zugleich mit Geröllen von Feuerstein, vorkommen, welcher letztere ohne Zweifel von zerstörten Kreideflötzen der Ostseegegenden herrührt. Als untergeordnete Massen von geringerer Ausdehnung und sehr verschiedener Mächtigkeit finden sich bald hier, bald dort:

1. *Thon*, als Töpferthon oder Letten, zuweilen mergelig, von verschiedenen gelblichen, bräunlichen und besonders grauen oder auch schwärzlichen Farben.

2. *Lehm;* gewöhnlich durch Eisenoxydhydrat gelblich oder bräunlich gefärbt.

3. *Lehmmergel:* ein inniges Gemenge von Lehm mit kohlensaurer Kalkerde in den verschiedensten quantitativen Verhältnissen. Der Kalk ist nicht selten sichtbar und stellt sich dann als zermalmte Kreide dar, die auch zuweilen noch unverändert in kleineren und grösseren Brocken darin angetroffen wird, welches den Beweis liefert, dass zerstörte Kreideflötze zum Theil das Material zur Bildung des Lehmmergels dargeboten haben.

Diese untergeordneten Massen finden sich theils von einander getrennt, theils mit einander; und wo das Letztere der Fall ist, pflegen sie allmählich in einander überzugehen: aus dem Thon wird durch Beimengung von mehrerem Sande, Lehm; aus dem Lehm durch Aufnahme von Kalktheilen, Lehmmergel. Gewöhnlich nimmt aber der Thon die tiefsten Lagen ein, wogegen Lehm und Lehmmergel oft in höheren Lagen, zuweilen nicht tief unter der Oberfläche vorkommen. In diesen verschiedenen Massen finden sich nicht selten dieselben Gerölle, welche in der Hauptmasse des Sandes angetroffen werden. Auch kommt hin und wieder *Börnstein* darin vor.

Der Hofbesitzer Lorenzen in Sülbeck, einem im Amte Lüne, etwa zwei Stunden östlich von Lüneburg gelegenen Dorfe, ging darauf aus, Mergel zu suchen, und fand solchen auf seinem Feldbesitze in der Nähe des Dorfes. Die darauf von ihm eröffnete Grube ist seit etwa zwei Jahren im Betriebe. In diesem Winter machte die Oertlichkeit es erforderlich, eine neue Einfahrt vorzurichten. Bei dieser Arbeit stiess man durch einen glücklichen Zufall auf eine sandige Lehmschicht, welche zum Erstaunen der Arbeiter mit regulinischem Quecksilber in grösseren und kleineren Tropfen in solcher Reichhaltigkeit gemengt war, dass es dem Besitzer gelang, aus einem kleinen Sack voll jener Masse $^3/_4$ Pfund reines Quecksilber durch höchst unvollständiges Waschen zu gewinnen. Am 3. Februar 1854 gelangten Kunde und Proben dieses merkwürdigen Fundes nach Lüneburg. Ein Stück, welches dem Herrn Salin-Inspector Behne zugestellt wurde, war ein sandiger, mi-

einer Menge kleiner Quecksilberkügelchen gemengter Letten. Bei genauerer Untersuchung zeigte die Probe ausser dem metallischen Quecksilber auch zarte krystallinische Massen welche sich als *Hornquecksilber* (*Chlorquecksilber*) erwiesen. Herr Salin-Inspector Behne begab sich am folgenden Tage an Ort und Stelle, und fand das Lager, so wie es unten beschrieben werden wird. Später nahm der Herr Landdrost von Torney, in Begleitung des Salin-Inspectors Behne, Schuldirectors Volger, Doctors Dempwolf aus Lüneburg, und des Berg-Commissairs Hildebrandt aus Hannover eine Besichtigung der Localität vor.

Die Mergelgrube liegt nordwestlich vom Dorfe Sülbeck, etwa 500 Schritte von diesem entfernt, und beschreibt mit Sülbeck und dem Dorfe Boltersen beinahe ein gleichseitiges Dreieck. Die Quecksilber führende Schicht wird in einer Tiefe von 5 bis 6 Fuss getroffen, ist von einer gelblichen Sandschicht überlagert und erstreckt sich quer durch die Einfahrt der Grube. Sie bildet eine stark sandige Lehmschicht, ohne wesentlichen Kalkgehalt, von etwa 2 bis 3 Fuss Mächtigkeit. Nach der Tiefe geht sie in reinen, plastischen Thon über, wobei sich der Quecksilbergehalt vollständig verliert. Die Begränzung nach der Länge der Einfahrt ist ziemlich ermittelt, indem sich eine Breite von etwa 5 bis 6 Fuss herausstellt; ihre anscheinend grössere Ausdehnung nach Norden und Süden ist dagegen noch unbekannt; jedoch soll bei Aushebung einer neuen Einfahrt, eine Ruthe südlich von der alten, sich neuerdings Quecksilber gezeigt haben.

Das Quecksilber erscheint in Kügelchen bis zur Grösse einer Erbse, und bei senkrechter Abstechung einer reichhaltigen Stelle mittelst eines Spatens, perlt dasselbe nicht selten in starken Tropfen aus der Wandung hervor. Sehr häufig sind die das Quecksilber umschliessenden sandigen Thonmassen von krystallinischem Hornquecksilber, welches ganze Verästelungen bildet, bekleidet.

Ausser einer Menge kleiner und grosser Geröllstücke, welche bei den feldspathreichen Graniten eine vorgeschrittene Zersetzung zeigen, so dass diese morsch und zerreiblich geworden sind, enthält das Lager mürbe Sandsteinmassen,

welche dergestallt imprägnirt sind, dass mehr Metall als Gebirgsmasse vorhanden ist. Ein reiches Stückchen wurde in einem Luftstrom bei 30° C. getrocknet, und **10** Grm. abgewogen. Nachdem das Quecksilber durch Glühhitze ausgetrieben, blieb die Gebirgsart, im Gewichte von 4 Grm., zurück, was einen Quecksilbergehalt von **60** p. C. nachweiset. Man sieht es deutlich, dass dieser Sandstein, durch Einwirkung der Tagewässer seines Bindemittels beraubt, die Festigkeit verlieren musste, und es ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass er es war, welcher das Quecksilber an diesen Ort führte. Bei der durch Herrn Landdrosten von Torney angestellten Untersuchung wurde von diesem Sandstein ein Stück aufgefunden, welches noch vollkommen fest ist und Schichtungsflächen zeigt. Er ist gelbbraun, von ziemlich grobem Korne, und wird von sehr quecksilberreichen Strichen bandartig durchzogen. Zerbricht man ein solches Stück, so sickert das Quecksilber zum grössten Theile heraus, hauptsächlich dann, wenn das Gestein getrocknet worden. Die scheinbar quecksilberarmen Stellen liefern dennoch einen metallischen Anflug davon, wenn sie im Glasrohre erhitzt werden.

Ausser etwas verkieseltem Holze sind keine Versteinerungen aufgefunden wurden. Wohl aber finden sich Feuerstein aus der Kreide, ockriger Rotheisenstein u. dergl. mit den Geröllen im Thone vermengt. Die ganze Ablagerung gehört der Diluvialzeit oder der jüngsten Tertiärbildung an, und es kommen in der Umgebung weder anstehende Gesteinsmassen, noch ältere Tertiärschichten zu Tage.

Diesen, aus dem Berichte des Herrn Salin-Inspectors Behne entlehnten Mittheilungen füge ich nun nur noch einige Bemerkungen über die durch die Güte des Herrn Landdrosten von Torney und des Herrn Oberlandesökonomie-Commissairs Meine erhaltenen Quecksilberstufen hinzu. Die Masse, welche das Quecksilber enthält, ist ein bald gröberer bald feinerer sandiger Lehm, von gelblich- oder bräunlich-grauer, in das Rostbraune übergehender Farbe, und verschiedenem, bis in das Zerreibliche übergehenden Zusammenhalt. Das Verhältniss zwischen dem

Quarzsande und dem Thone ändert sehr ab; doch herrscht der erstere gewöhnlich der Quantität nach vor; zum Theil so sehr, dass das Gestein das Ansehn eines grobkörnigen losen Sandsteins hat. Die gelbbraune Färbung rührt von Eisenoxydhydrat her, welches in verschiedenem Verhältnisse die Masse durchdringt und zur Bindung derselben besonders beiträgt. Bei Behandlung mit Säure ist keine Spur von Gasentbindung wahrzunehmen. Unter der Loupe werden ausser den Quarzkörnern hin und wieder auch Feldspath- und Glimmertheile wahrgenommen, so dass stellenweise das Ganze als ein verwitterter Granit erscheint. Ob die Meinung des Herrn Behne, dass *Sandstein* das eigentliche Muttergestein des Quecksilbers sei, richtig ist, muss ich dahin gestellt sein lassen. Ich habe an den erhaltenen Stücken keinen wesentlichen Unterschied wahrgenommen, und ich möchte annehmen, dass die für Sandstein angesprochene Masse nur ein etwas fester gebundener, an Quarzkörnern besonders reicher sandiger Lehm sei. Das Quecksilber kommt, wie angegeben worden, in kleineren und grösseren Tropfen, in der Masse ungleich vertheilt vor, und wird in derselben durch keine bedeutende Adhäsionskraft erhalten. Hin und wieder zeigt sich neben dem *gediegenen Quecksilber*, *Hornquecksilber*. Es besitzt eine graulichweisse Farbe, ist durchscheinend, hat muscheligen Bruch und einen lebhaften Demantglanz. Es bildet zum Theil kleine Drusenhäute, ganz auf ähnliche Weise wie an den Quecksilberstufen von Moschellandsberg, in welchen es bald kleingetropft, bald krystallisirt erscheint. An den sehr kleinen Krystallen sind zuweilen quadratische Prismen mit vierflächiger Zuspitzung zu erkennen. Die Drusenhäute des Hornquecksilbers pflegen mit Quecksilberkügelchen bestreuet zu sein. Ausserdem erscheint das Chlorquecksilber aber auch in derberen Partien eingewachsen, oder die Lehmmasse aderartig durchziehend.

Das Vorkommen des Quecksilbers in der norddeutschen Diluvial-Formation gehört unstreitig zu den merkwürdigsten und räthselhaftesten Erscheinungen derselben. Eine Vermuthung darüber zu äussern, ob es gleichzeitiger Entstehung mit der Bildung der Sandablagerung sei, ob es

nebst einem grossen Theil des Materials derselben aus dem Norden abstamme; oder ob es erst nach der Ablagerung des Diluviums in dasselbe, vielleicht aus der Tiefe durch Sublimation eingedrungen sei — würde nach den bis jetzt über die Lagerstätte angestellten Untersuchungen viel zu gewagt sein. Es darf übrigens nicht ausser Acht gelassen werden, dass in dem Theil des Nordens, welcher für die Ablagerung der norddeutschen Diluvialmassen Material dargeboten hat, bis jetzt nirgends eine Spur von Quecksilber gefunden worden. Nicht einmal darüber möchte ich mir eine Entscheidung erlauben, ob das Chlorquecksilber gleichzeitig mit dem gediegenen, oder später als dasselbe und aus demselben entstanden sei. Doch scheint mir die Art des Zusammenvorkommens weit mehr für die erstere als für die letztere Annahme zu sprechen; denn hätte sich das Hornqnecksilber aus dem gediegenen gebildet, so würde es doch wohl dasselbe umgeben; es ist aber bemerkt worden, dass in den kleinen Drusen des Chlorquecksilbers Kügelchen des gediegenen *auf* jenem sich befinden. Diese Wahrnehmung möchte denn auch einen Grund für die Annahme der Bildung durch eine gemeinschaftliche Sublimation abgegeben. Dass übrigens bei der Bildung des Chlorquecksilbers, mag sie auf dem nassen oder auf dem trockenen Wege stattgefunden haben, Chlornatrium wirksam gewesen, wird wohl angenommen werden dürfen.

Inwiefern die Auffindung des Quecksilbers bei Sülbeck eine praktische Wichtigkeit erlangen könne, wird erst durch eine weitere Untersuchung über die Ausdehnung der Lagerstätte entschieden werden können. Diese ist bereits vom Königlich Hannoverschen Finanz-Ministerio, welches die Regalität des Quecksilber-Lagers ausgesprochen hat, angeordnet worden.

II.
Ueber eine neue Probe für Zirkonerde.

Von
George J. Brush aus New-York.

Bei einer neuen Untersuchung einiger amerikanischer Mineralien wurde eins derselben, das man für Rutil hielt, durch Schmelzen mit Aetzkali zersetzt, die geschmolzene Masse in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Zinn gekocht. Da keine Reaction auf Titansäure eintrat, wurde die Flüssigkeit mit Curcumapapier geprüft, um zu sehen, ob die Lösung nicht etwa alkalisch sei. Das Papier färbte sich orangeroth. Es wurde mehr Säure zugesetzt und die Lösung aufs Neue geprüft, wobei sich dasselbe Resultat ergab, obwohl die Flüssigkeit mit Lakmuspapier eine stark saure Reaction gab.

Die Ursache dieser anomalen Reaction erschien nicht leicht erklärlich, da die Farbe, welche das Curcumapapier annahm, so ganz verschieden von der war, welche Borsäure hervorbringt. Herr Prof. v. Kobell, in dessen Laboratorio ich diese Beobachtung machte, veranlasste mich deshalb, den Gegenstand genauer zu untersuchen.

Bei der Analyse fand sich, dass das untersuchte Mineral Zirkon war, und es ergab sich, dass die eigenthümliche Reaction der Flüssigkeit von Zirkonerde herrührte. In der Hoffnung, dass ein so unterscheidender Charakter bei der qualitativen Bestimmung dieser Erde nützlich sein könnte, stellte ich folgende Versuche an.

1. Ich überzeugte mich, dass Zirkonerde aus Zirkonen von Ceylon, vom Ural und von New-York dargestellt, in Salzsäure aufgelöst dem Curcumapapier eine orangerothe Färbung ertheilt. Zirkonerde enthaltende Mineralien, wie Eudialyt, Wöhlerit und Katapleiit, gaben bei der Untersuchung dieselbe Reaction.

2. Saure Lösungen, welche Erden (mit Ausnahme von Zirkonerde), alkalische Erden, Alkalien, Mangan, Eisen, Zink, Zinn enthielten, wurden mit Curcumapapier geprüft.

Es zeigte sich keine Reaction, ausser bei einem grossen Gehalte der Lösung an Eisenchlorid, welches vermöge seiner tiefen Färbung, die Farbe des Papiers verändert. Man kann dies dadurch vermeiden, dass man das Chlorid zu Chlorür reducirt.

3. Eine saure Lösung, welche alle unter 2 aufgeführte Substanzen enthielt mit einem grossen Ueberschusse an Eisen, wurde durch Zinn reducirt. Die Lösung gab keine Reaction mit Curcumapapier, aber bei Hinzufügung einer kleinen Menge Zirkonerde verwandelte sich die Farbe des Papiers in Orangeroth.

4. Die Gegenwart von Borsäure verdeckt gänzlich die der Zirkonerde.

5. Eine bekannte Menge Zirkonerde (als Hydrat), wurde in Salzsäure gelöst und mit 3000 Theilen Wasser verdünnt. Diese Lösung ertheilte dem Curcumapapier eine tief orangerothe Färbung; selbst wenn sie mit weiteren 2000 Theilen Wasser verdünnt wurde, konnte die Reaction noch wahrgenommen werden.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich, dass das Verhalten des Curcumapapiers eine einfache und charakteristische Probe für Zinkonerde in ihrer sauren Lösung abgiebt, sobald nicht Borsäure vorhanden ist. Die einzige zu beobachtende Vorsichtsmassregel dabei ist die, dass die Lösung nicht so sauer sein darf, dass das Papier durch die Säure eine Farbeveränderung erleidet. Enthält die Lösung einen Ueberschuss von Eisen, so wird dieses vorher in Chlorür verwandelt; die Reaction muss dann sofort beobachtet werden, da sich das Eisen beim Aussetzen an die Luft und beim Trocknen oxydirt und das Papier färbt. Ist der Gehalt der Lösung an Zirkonerde sehr gering, so lässt man das Papier $^1/_2$—1 Minute in der Lösung. In jedem Falle tritt die Reaction deutlicher hervor, wenn die Lösung warm ist.

III.

Untersuchung der Max-Marienquelle in der Langenau bei Geroldsgrün in Oberfranken.

Von

v. Gorup-Besanez.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 225.)

Am 16. August 1852 hatte die Quelle bei einer Lufttemperatur von $+15{,}93^0$ C. eine Temperatur von $+8{,}43^0$ C. Das Wasser war klar, geruchlos, perlte stark und hatte erfrischenden, prickelnden, etwas eisenhaften Geschmack. Es röthete Lakmus und bläute Curcumapapier. In den Ausflussröhren und am Grunde des Quellenbeckens setzt sich gelber Ocker ab und in Flaschen nach einiger Zeit auch. Spec. Gew. bei $8{,}4^0$ C. = 1,0023.

Beim Sieden des Wassers scheidet sich ein gelblicher Niederschlag aus, der den grössten Theil der gelösten Kieselsäure enthält; das Filtrat reagirt deutlich alkalisch und braust mit Säuren.

In den ockerigen Absätzen finden sich wenig Mangan, Thonerde, Phosphorsäure, viel Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kohlensäure und Kieselsäure, sehr geringe Spuren Quellsäure.

Jod und Brom enthielt das Wasser nicht, aber Lithion und Ammoniak in wägbarer Menge.

Das aus dem Wasser sich entwickelnde Gas wurde grösstentheils von Kalilauge absorbirt, das übrige (auf 32 C.-Z. 1,3 C.-Z.) war atmosphärische Luft.

Die Analyse ergab in 10000 Grm.:

a) fixe Bestandtheile	in 10000 Grm.,		in 1 Pfund = 16 Unzen.	
$\dot{K}\dddot{S}$	0,1609	Grm.	0,1235	Gran.
KCl	0,1656	„	0,1272	„
NaCl	0,4716	„	0,3622	„
$\dot{Na}\ddot{C}$	0,5228	„	0,4015	„
$\dot{Li}\ddot{C}$	0,0138	„	0,0106	„
$\dot{Ca}\ddot{C}$	9,8291	„	7,5487	„
$\dot{Mg}\ddot{C}$	1,4254	„	1,0947	„
$\dot{Fe}\ddot{C}$	0,2312	„	0,1815	„
$\dddot{Si}$	0,8917	„	0,6878	„
	13,7121	„	10,5377	„

b) flüchtige Bestandth.			auf 100 Vol. Wasser bei 8,4° C.			auf 32 Cub.-Z. Wasser bei 8,4° C. und 760 Mm.
sogen. freie $\ddot{C}$	23,9176	„	124,5 Vol.	18,3687	„	39 Cub.-Z.
wirklich „ „	18,5332	„	96,5 „	14,2335	„	30,9 „

In gut verschlossenen Flaschen hält sich das Wasser Monate lang, ohne einen wägbaren Bodensatz zu geben.

VI.

Chemische Untersuchung der Tornesiquelle zu Steben in Oberfranken.

Von

v. Gorup-Besanez.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 229.)

Am 15. August 1852, Morgens, zeigte bei 11,5° Lufttemperatur das Wasser der Tornesiquelle 10° C. Das Wasser ist im Quellenbecken mit einem irisirenden Häutchen bedeckt, erscheint im Trinkglas opalisirend, perlt schwach und riecht nach einigem Schütteln schwach nach Schwefelwasserstoff. Es röthet Lakmuspapier, bräunt Curcumapapier und schmeckt dintenhaft. Die Quelle setzt im Becken und in Flaschen reichliche rothbraune Ocker ab. Spec. Gew. = 1,00088 bei 10° C.

Zusammensetzung	in 10000 Grm.,		in 1 Pfund = 16 Unzen.		
a) **fixe Bestandtheile:**					
$\dot{K}\dddot{S}$	0,1251 Grm.		0,0961 Gran.		
$\dot{N}a\dddot{S}$	0,0046 „		0,0035 „		
NaCl	0,0709 „		0,0544 „		
$\dot{N}a\ddot{C}$	0,4137 „		0,3177 „		
$\dot{C}a\ddot{C}$	2,4725 „		1,8989 „		
$\dot{M}g\ddot{C}$	0,6623 „		0,5086 „		
$\dot{F}e\ddot{C}$	0,4372 „		0,3357 „		
$\dddot{S}i$	0,4644 „		0,3566 „		
Organ. Substanz	0,2958 „		0,2272 „		
	4,9465 „		3,7987 „		
b) flüchtige Bestandth.:		auf 100 Vol. Wasser v. 10° C.		bei 10° C. und 0,76 Mm.	
sogen. freie $\ddot{C}$	19,0528 „	99,8 Vol.	14,6325 „	= 31	Cub.-Z.
wirklich „ „	17,2806 „	90,4 „	13,2715 „	= 28,9	„

V.

Ueber die Einwirkung des Zinks und Eisens auf die Lösungen der Chromsesquioxydsalze.

Von

H. Löwel.

(Ann. de Chim. et de Phys. XL, p. 42.)

Die Einwirkung der Metalle auf die Lösungen der Chromsesquioxydsalze scheint bis jetzt noch wenig untersucht zu sein.

In einer früheren Untersuchung über das Chrom, die ich vor mehreren Jahren anderer Arbeiten wegen abbrechen musste, habe ich mehrere interessante Beobachtungen gemacht, die noch nicht beschrieben worden sind; und da ich nicht weiss, ob ich diese Arbeit später werde fortsetzen können, fasse ich in Folgendem die Thatsachen, die ich beobachtet habe, kurz zusammen:

I. Einwirkung des Zinks auf die Lösungen des Chromalauns.

1) Löst man reinen krystallisirten Chromalaun in der zwei- bis vierfachen Gewichtsmenge kochenden Wassers, bringt die grüne Lösung nach dem Erkalten in eine Flasche, welche zum grossen Theil mit dicken Zinkstücken angefüllt ist, und verschliesst die Flasche mit einem Kork, durch welchen eine kleine gebogene Glasröhre geführt ist, um das Gas unter einer Glocke auffangen zu können, so sieht man nach einiger Zeit Gasblasen von Wasserstoffgas unter der Glocke sich ansammeln.

Wendet man z. B. eine Lösung von 50 Grm. krystallisirtem Chromalaun in 100 bis 150 Grm. Wasser an, so geht die Gasentwicklung zwei bis drei Stunden lang ziemlich rasch, dann wird sie allmählich langsamer. Nach 24 Stunden sieht man nur noch von Zeit zu Zeit eine Blase. Nach und nach nimmt die anfangs dunkelgrüne undurchsichtige Lösung eine mehr und mehr bläuliche Farbe an, und nach 2, 4 bis 6 Tagen (je nachdem die Berührungsfläche mit dem Zink mehr oder weniger gross und die Temperatur mehr oder weniger hoch war) wird sie durchsichtig, nimmt eine prächtige, rein blaue Färbung an und es scheidet sich ein ziemlich voluminöser Niederschlag in grünen gelatinösen Flocken ab, der sich nur allmählich zusammensetzt.

Die Menge des sich entwickelnden Wasserstoffgases variirt; bei einer Anzahl Versuche habe ich 6 bis 15 Cub.-Cent. auf 1 Grm. des angewendeten Chromalauns erhalten.

II, Einwirkung des Zinks auf die Lösungen des Chromsesquioxyds.

2) Löst man krystallisirtes grünes Chromsesquichlorür ($Cr_2Cl_3 + 12HO$), das keine freie Säure enthält, in der drei- bis fünffachen Gewichtsmenge Wasser, und bringt diese Lösung wie oben angegeben in eine Flasche auf Zinkkörner, so beobachtet man dieselben Erscheinungen wie bei dem Chromalaun. Es tritt eine Wasserstoffentwicklung ein, die nach einigen Stunden nachlässt; die undurchsichtige grüne Lösung geht ins Bläulichgrüne über, wird endlich durch-

sichtig und nimmt eine sehr schöne reinblaue Farbe an, während sich grüne gelatinöse Flocken ausscheiden, die sich allmählich absetzen.

Die Menge des Gases schwankte auch hier zwischen 4 und 15 C.-C. auf ein Grm. des angewendeten Salzes.

Die erhaltenen blauen Flüssigkeiten.

3) Im ersten Versuche (No. 1) ist das schwefelsaure Sesquioxyd des Chroms in schwefelsaures Protoxyd umgewandelt worden, und dieses ertheilt der Flüssigkeit die schöne blaue Färbung. Die Lösung enthält ausserdem schwefelsaures Zink und das schwefelsaure Kali des Chromalauns. In der Regel setzen sich Krystalle von doppeltschwefelsaurem Zink und Kali auf den Zinkstücken an.

In Versuch No. 2 ist das Sesquichlorür des Chroms in Protochlorür umgewandelt worden, dessen schöne blaue Lösung noch Zinkchlorür enthält.

Diese beiden Flüssigkeiten haben in der That alle die Eigenschaften, welche Peligot an den Lösungen des Protochlorürs des Chroms beobachtete.

Oeffnet man die Flaschen, in denen die Lösungen erhalten wurden, so nehmen sie in Berührung mit der atmosphärischen Luft eine grüne Färbung an.

Bringt man sie über Quecksilber unter mit Sauerstoffgas gefüllte Glocken, so absorbiren sie das Gas mit solcher Begierde, dass die Flüssigkeiten schnell in den Glocken in die Höhe steigen; dabei werden sie sogleich grün, indem sie in schwefelsaures Sesquioxyd und Chromoxychlorür übergehen.

Fügt man zu einem Gemisch von Wasser und violettem wasserfreien Chromsesquichlorid nur die kleinste Menge der einen von diesen blauen Flüssigkeiten, so löst sich das violette Sesquichlorür augenblicklich unter Wärmeentwicklung auf.

In Quecksilberchloridlösungen bringen sie einen Niederschlag von Quecksilberchlorür hervor.

Bringt man sie in eine Flasche, welche kaustische Kalilösung enthält, so fällt ein dunkelbrauner Niederschlag von Chromoxydulhydrat, gemischt mit Zinkoxyd. Ver-

stöpselt man die Flasche mit einem Kork, in welchen eine gebogene Röhre eingelassen ist, um das Gas auffangen zu können, und erhitzt bis zum Kochen, só entwickelt sich Wasserstoffgas, indem durch das Chromoxydulhydrat, welches in das intermediäre Oxyd ($CrO + Cr_2O_3$) übergeht, Wasser zersetzt wird.

Auch habe ich gefunden, dass diese blauen Flüssigkeiten zu einer Lösung von Zinnchlorür gesetzt, sogleich metallisches Zinn als Pulver niederschlagen.

4) In Versuch No. 1 entzieht also das Zink dem schwefelsauren Chromsesquioxyd im Alaun 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Säure,

$$Cr_2O_3,3SO_3 + Zn = 2(CrO,SO_3) + ZnO,SO_3.$$

(Man nimmt an, dass sich in diesem Falle ein Aeq. Wasser zersetzt; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Zink, und der Wasserstoff entzieht im *status nascens* dem Sesquioxyd 1 Aequiv. Sauerstoff, mit welchem er wieder Wasser bildet.)

In Versuch No. 2 entzieht das Zink dem Sesquichlorür ein Aequivalent Chlor

$$Cr_2Cl_3 + Zn = 2(CrCl) + ZnCl.$$

Allein der Vorgang bei dieser Reaction ist nicht so einfach, als es zufolge dieser Formeln scheint. Es wird immer etwas Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff entweicht, und dessen Sauerstoff sich mit dem Zink verbindet. Das gebildete Zinkoxyd wird gelöst und verdrängt eine äquivalente Menge Chromsesquioxyd, welches sich gegen das Ende in dunkelgrünen Flocken ausscheidet. Im ersten Versuche bleibt dieses Chromsesquioxyd mit Schwefelsäure verbunden und bildet ein gelatinöses basisches Sulfat. Im zweiten Versuche enthalten die grünen Flocken noch etwas Chlor oder Chlorwasserstoffsäure und bilden ein gelatinöses Oxychlorür.

Werden die Lösungen, bevor man die Versuche anstellt, stark angesäuert, und zwar die Chromalaunlösung durch Schwefelsäure und die Sesquichlorürlösung durch Salzsäure, so wird das Zink lebhaft angegriffen und die Flüssigkeiten erhitzen sich stark. Hat die Gasentwicklung nachgelassen und sind die Lösungen erkaltet, so werden

sie ziemlich schnell durchsichtig und färben sich blau, ohne dass sich jene grünen gelatinösen Salze in beträchtlicher Menge ausscheiden. Hier scheint die freie Säure, indem sie das Zink angreift, zu bewirken, dass die elektropositiven Eigenschaften des letzteren energischer hervortreten, und dass dann die durch die Formeln ausgedrückte Reaction stattfindet. Nothwendig erhält man beim Operiren mit angesäuerten Lösungen blaue Flüssigkeiten, welche grössere Mengen von schwefelsaurem Zink und Zinkchlorür enthalten, als wenn man neutrale Lösungen anwendet.

5) Wenn man in Versuch No. 2, nachdem die klare Flüssigkeit eine schöne rein blaue Farbe angenommen hat, anstatt die Operation zu unterbrechen und die Flasche zu öffnen, die Chromchlorürlösung mit dem Zink in Berührung lässt, so geht eine langsame Wasserstoffentwicklung ununterbrochen fort, und zwar ist dieselbe nahe bei 0° sehr langsam, schneller bei 20 bis 25°. Nach einigen Stunden, wenn sich der dunkelgrüne flockige Niederschlag zu Boden gesetzt hat, scheidet sich ein hellgraues Pulver ab, welches sich langsam vermehrt, je nachdem die langsame Gasentwicklung fortgeht. Die blaue Flüssigkeit, die ihre schöne Azurfarbe noch hat, wird allmählich heller, und nach vier bis sechs Monaten, oder bisweilen noch etwas später, ist sie vollständig entfärbt. Diese farblose Flüssigkeit enthält kein Chrom mehr, sondern nur Zinkchlorür. Das leichte Pulver, welches die Flüssigkeit absetzte, ist nach dem Waschen und Trocknen hellgrau und besteht aus Chromoxychlorürhydrat. Wird dasselbe mit kochender, wenig verdünnter Schwefelsäure behandelt, so erhält man unter Entwicklung von Salzsäuregas eine grüne Lösung von schwefelsaurem Chromsesquioxyd. Ich habe die Zusammensetzung desselben noch nicht genau bestimmt, doch glaube ich, dass sie weder Chromoxydul noch das intermediäre Oxyd $CrO + Cr_2O_3$ enthält.

Lässt man bei Versuch No. 1 die Reaction in gleicher Weise fortgehen, so treten, wenn das schwefelsaure Chromsesquioxyd in blaues Oxydul verwandelt ist, dieselben Erscheinungen ein. Eine schwache Gasentwicklung dauert fort, und auf dem Zink setzt sich ein grünlich-graues Pulver

ab; aber die Reaction geht viel langsamer wie bei der Chlorürlösung vor sich. Bei einem Versuche wurde die blaue Flüssigkeit erst nach 18 Monaten vollständig entfärbt, bei einem anderen erst ungefähr nach 2 Jahren. Die farblosen Lösungen enthalten nur schwefelsaures Zink und schwefelsaures Kali. Das grünlich-graue Pulver war ein basisch-schwefelsaures Chromsesquioxyd.

Demnach werden das schwefelsaure Chromoxydul und das entsprechende Chlorür, die sich in der ersten Phase der Versuche bildeten, in der zweiten Phase unter dem Einfluss einer langsamen und sehr zusammengesetzten Wirkung galvanischer Ströme wieder zersetzt. Das Sulfat verliert einen Theil seiner Säure, welche Zink auflöst, während sich die Basis desselben höher oxydirt, wieder Sesquioxyd wird und ein basisches Salz bildet. Das Chlorür giebt Chlor ab, welches sich mit Zink verbindet, und oxydirt sich zugleich, um ein unlösliches Oxychlorür zu bilden. Alle diese Oxydationen gehen auf Kosten des Wassers vor sich, dessen Wasserstoff entweicht.

Bringt man Zink in nicht verschlossenen oder schlecht verschlossenen Gefässen, also unter Luftzutritt, mit Alaun- oder Chromsesquichlorürlösungen in Berührung, so erhält man andere Resultate. Zwar beobachtet man auch eine Wasserstoffentwicklung, aber nach einiger Zeit gestehen die Lösungen zu einer grünen gelatinösen Masse von basisch-schwefelsaurem Sesquioxyd oder Chromoxychlorür, ohne blau zu werden. Dies erklärt sich leicht aus der grossen Verwandtschaft der blauen Salze zu Sauerstoff. In dem Maasse, als sie sich bilden, entziehen sie unmittelbar der Luft Sauerstoff, um Sesquioxydsalz oder Oxychlorür zu bilden. Das Zink, das sich mit der Säure des ersteren oder dem Chlor des letzteren verbindet, fällt sie endlich aus der Lösung.

III. Einwirkung des Eisens auf Chromalaun- und Chromsesquichlorürlösungen.

7) Ich habe Lösungen von Chromalaun und Chromsesquichlorür (ähnlich den in Versuch No. 1 und No. 2 angewendeten) in weite, an einem Ende verschlossene Glas-

röhren gebracht, deren innerer Durchmesser 15 bis 18 Mm, und deren Länge 2 bis 3 Decimeter betrug. In jede derselben brachte ich ferner ein gut gereinigtes Eisenstäbchen von 5 bis 6 Mm. Durchmesser, und so lang, dass es über die in den Röhren enthaltenen Flüssigkeitssäulen wenig hervorragte. Die obere Oeffnung jeder Röhre wurde hierauf sogleich durch einen Kork verschlossen, in welchen ein gebogenes Gasentwicklungsrohr eingelassen war. Nach einiger Zeit bildeten sich auf der Oberfläche des Eisenstäbchens kleine Wasserstoffbläschen; sie entwichen und wurden aufgefangen. Die Gasentwicklung ging langsam und ziemlich unregelmässig; die Lösungen blieben grün und setzten Nichts ab. Nach 14 bis 30 Tagen (je nachdem mehr oder weniger hohe Temperatur die Reaction beschleunigte) gestanden sie zu einer gelatinösen grünen Masse. Da letztere durch die fortdauernde Gasentwicklung aufgetrieben und in die Höhe gehoben wurde, musste die Operation unterbrochen und die Glasröhren geöffnet werden.

Bei diesen Versuchen beschränkt sich die Einwirkung des Eisens auf das schwefelsaure Chromsesquioxyd im Chromalaun darauf, dass es demselben Säure entzieht, indem es sich auf Kosten des Wassers oxydirt; der Wasserstoff des letztern entweicht. In ganz gleicher Weise reagirt das Eisen auf das Sesquichlorür, welches sich ganz wie salzsaures Chromsesquioxyd verhält. Die Menge des Wasserstoffgases, die sich bis zu dem Augenblicke, wo die Lösungen gestanden, entwickelt hatte, differirte fast immer nur um einige Cubikcentimeter mit der Menge, welche sich entwickelt haben würde, wenn sich das Eisen mit zwei von den drei Aequivalenten Säure, die in den gelösten Chromsalzen enthalten waren, verbunden hätte. Die gelatinösen Massen sind wasserhaltige basische Sesquioxydsalze, welche das Eisen aus der Lösung gefällt hat, indem es einen grossen Theil ihrer Säure aufnahm, um schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenchlorür zu bilden.

Ich habe eine Reihe von Versuchen mit mehr oder weniger concentrirten Lösungen angestellt, um zu sehen, ob sich während der Reaction Chromoxydulsalze bilden.

Ich habe deshalb die Operation unterbrochen, nachdem die Reaction verschieden weit vorgeschritten war, nach 2, 4, 8, 10, 12, 24 und mehr Tagen, bis die Lösungen anfingen zu einer gelatinösen Masse zu gestehen. Oeffnete ich die Röhren zu den verschiedenen Zeiten, und setzte die in ihnen enthaltenen Flüssigkeiten zu violettem Chromsesquichlorür, so löste sich das Salz nie schnell auf; bekanntlich würde dies aber augenblicklich geschehen sein, wenn nur Spuren von schwefelsaurem Chromoxydul oder Chromchlorür zugegen gewesen wären.

Hieraus geht hervor, dass das Eisen nicht elektropositiv genug ist, um, wie das Zink, die Chromsesquioxydsalze in Oxydulsalze zu verwandeln; es entzieht den Salzen nur einen Theil ihrer Säure und fällt sie als gelatinöse basische Salze, ganz wie es geschehen würde, wenn man allmählich und in sehr kleinen Portionen ein Alkali hinzusetzte. Auf angesäuerte Lösungen wirkt Eisen in ganz gleicher Weise.

IV. Einwirkung des Zinns auf Chromsesquichlorürlösungen.

Ich habe schon oben (No. 3) gesagt, dass die blaue Lösung des Chromprotochlorür aus Zinnchlorürlösung unter Bildung von Chromsesquichlorür metallisches Zinn fällt. Man sollte daher meinen, dass das Zinn ohne Einwirkung auf Chromsesquichlorürlösungen sein würde, und doch ist dies wenigstens unter Umständen nicht der Fall.

Ich habe in eine Flasche Zinnkörner gebracht, und auf dieselben eine von überschüssiger Säure freie Lösung von krystallisirtem grünen Chromsesquichlorür gegossen. Die Flasche wurde wie oben mit einem Gasentwicklungsrohr versehen und darauf die Lösung 10 bis 12 Minuten zum Kochen erhitzt. Es entwickelte sich kein Wasserstoffgas und die Lösung blieb grün; als ich sie jedoch in eine Schale ausgoss, wurde sie durch eine Menge metallischer Flitterchen, die sich bildeten, schillernd; es setzte sich metallisches Zinn als Pulver ab; nun aber konnte dieses Zinn nur dadurch gelöst worden sein, dass es dem Chromsesquichlorür Chlor entzogen hatte.

Um diese Reaction genauer zu prüfen, und alle Berührung mit der Luft zu vermeiden, goss ich mehr oder

weniger verdünnte Lösungen von reinem Chromsesquichlorür in an einem Ende verschlossene Glasröhren, brachte in jede ein Zinnblech, schmolz sie über der Lampe zu und tauchte sie 15 bis 20 Minuten in kochendes Wasser. Nachdem sie aus demselben herausgenommen waren, setzten die Flüssigkeiten beim Erkalten ebenfalls metallisches Zinn in Pulverform ab, welches sich, als ich die Röhren wieder in kochendes Wasser tauchte, fast vollständig wieder löste und beim Erkalten wieder ausschied.

Einige der Röhren liess ich mehrere Stunden in kochendem Wasser; die Lösungen nahmen nie die blaue Färbung des Protochlorürs an, und es schien mir nicht einmal, als sei die Menge des beim Erkalten sich ausscheidenden Zinns bedeutender, als wenn die Röhren nur 20 bis 25 Minuten einer Temperatur von 100° ausgesetzt worden waren.

Hieraus geht hervor, dass das Zinn bei erhöhter Temperatur, und besonders wenn dieselbe bis 100° steigt, dem Chromsesquichlorür Chlor entzieht; doch scheint die Reaction unterbrochen zu werden, wenn sich eine gewisse Menge Chromprotochlorür und Zinnchlorür gebildet hat, selbst wenn noch metallisches Zinn neben einer grossen Menge von unzersetztem Chromsesquichlorür zugegen ist. Sinkt die Temperatur, so kehrt sich die Verwandtschaft um; das gebildete Chromprotochlorür entzieht dem Zinnchlorür wieder sein Chlor, indem es sich wieder in Chromsesquichlorür verwandelt, und das metallische Zinn fällt als Pulver nieder.

Essigsaures Chromoxydul.

9) Auf Veranlassung Fremy's habe ich versucht, ob man nicht mittelst der unter No. 1 und No. 2 erwähnten blauen Lösungen essigsaures Chromoxydul erhalten könne. Bisher hat man dieses Salz durch Mischen der Lösungen von essigsaurem Natron und Chromprotochlorür dargestellt, welches letztere man dadurch erhielt, dass man bei ungefähr 300° einen Strom gut getrockneten Wasserstoffgases über violettes Chromsesquichlorür streichen liess. Die

Bereitung nur einigermaassen beträchtlicher Mengen dieser beiden wasserfreien Chlorüre des Chroms ist bekanntlich langwierig und kostspielig und erfordert viel Sorgfalt, während die blauen Flüssigkeiten mittelst Zink leicht und ohne Kosten erhalten werden, da nur die Lösungen der Chromsalze, von denen ich weiter unten (No. 10) sprechen werde, erforderlich sind.

Um die Idee Fremy's zu verfolgen, erhitzte ich eine ziemlich verdünnte Lösung von essigsaurem Natron zum Kochen, brachte dieselbe in zwei Flaschen mit eingeriebenem Stöpsel, die fast ganz angefüllt wurden; zu der einen fügte ich die blaue Flüssigkeit von No. 1, zu der andern die von No. 2, und verschloss die Flasche sogleich. Die Flüssigkeiten beider Flaschen trübten sich stark und wurden roth undurchsichtig. Am folgenden Tage fand sich auf dem Boden jeder Flasche ein pulverförmiger Niederschlag, der mit kleinen körnigen Krystallen bedeckt war; das Ganze hatte eine granatrothe Färbung; die darüber stehenden, sehr durchsichtigen Flüssigkeiten waren ebenfalls schwach roth gefärbt. Als die Flüssigkeiten in Gläser gegossen wurden, nahmen sie in Berührung mit der Luft eine violette Färbung an.

Die kleinen rothen Krystalle besassen alle Eigenschaften, welche Peligot am essigsauren Chromoxydul beobachtet hat. Sie waren in luftfreiem Wasser wenig löslich, aber in Berührung mit der Luft nahmen sie sogleich auf der Oberfläche eine violette Färbung an, absorbirten Sauerstoff und verwandelten sich in essigsaures Sesquioxyd, welches in Wasser sehr löslich ist.

Schwefelsaures Zink, Zinkchlorür und die Kalisalze, welche in den angewendeten blauen Flüssigkeiten enthalten sind, üben keinen Einfluss auf das essigsaure Natron; sie bleiben in Lösung, während sich das rothe essigsaure Chromoxydul ausscheidet. Man kann letzteres durch Waschen von jenem befreien.

Sonach kann man diese mittelst Zink erhaltenen blauen Flüssigkeiten zur Darstellung des in Rede stehenden Salzes benutzen; nur hat man, um den Zutritt der Luft zu verhindern, alle die Vorsichtsmaassregeln zu beachten, welche

Peligot in seinen Untersuchungen über das Chrom*) empfiehlt.

10) Ich habe bei den unter No. 1 und No. 2 angegebenen Versuchen Chromalaun und grünes Sesquichlorür ($Cr_2Cl_3 + 12HO$) angewendet, weil ich mit diesen krystallisirten reinen Salzen die beschriebenen Erscheinungen besser untersuchen konnte; allein dieselben Phänomene treten ein, wenn man sich statt des Alauns des schwach angesäuerten schwefelsauren Chromsesquioxyds bedient, das man erhält, wenn man z. B. 5 Theile trocknes graugrünliches Sesquioxydhydrat in 7 bis 8 Theilen des Monhydrats der Schwefelsäure löst, nachdem man dieselbe mit der 4- bis 5-fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt hat.

Dieselben Erscheinungen treten ferner auch ein, wenn man statt des krystallisirten grünen Sesquichlorürs, dessen Bereitung Zeit und Sorgfalt erfordert, eine Lösung von grau-grünlichem Chromsesquioxydhydrat in ungefähr der 3-fachen Gewichtsmenge rauchender Salzsäure, die mit dem 3- bis 4-fachen Gewicht Wasser verdünnt ist, anwendet.

Um selbst die Bereitung des Chromoxydhydrats zu umgehen, kann man 50 Grm. zweifach-chromsaures Kali mit 150 bis 160 Grm. rauchender Salzsäure behandeln, die mit 500 Grm. Wasser und 20 bis 25 Grm. Alkohol versetzt ist. Nach beendigter Reaction dampft man die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ein, um den Ueberschuss an Alkohol, Essigsäure und Aldehyd, welche letztere sich bilden, zu verjagen. Aus dieser sehr concentrirten Flüssigkeit setzt sich der grösste Theil des in dem zweifach-chromsauren Kali enthaltenen Kalis als Chlorkalium ab. Verdünnt man darauf die grüne syrupartige Mutterlauge mit der nöthigen Menge Wasser, so erhält man eine schwach saure noch etwas Chlorkalium enthaltende Lösung von Chromsesquichlorür, welche zur Ausführung des Versuchs unter No. 2 vollständig genügt.

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys. 3. sér. t. XII, p. 542.*

VI.
Ueber die kohlensauren Ammoniaksalze.

Von

Sainte-Claire Deville.

(Im Auszuge aus *Ann. de Chim. et de Phys. XL, p. 87.*)

H. Rose hat eine grosse Anzahl von Verbindungen des Ammoniaks mit Kohlensäure dargestellt und analysirt. Ich habe oft Gelegenheit gehabt, diese Verbindungen beim Analysiren der Doppelsalze, welche die kohlensauren Ammoniaksalze mit kohlensauren Metalloxyden bilden können, zu untersuchen. In Folgendem theile ich meine Beobachtungen mit.

Ich glaube nachweisen zu können, dass sich die Zahl der von Rose dargestellten Verbindungen sehr reduciren lässt.

H. Rose bedient sich zweier verschiedener Darstellungsmethoden, der Sublimation und der Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln. Nur die letztere scheint mir geeignet, unveränderliche Resultate zu geben. Die mittelst dieser dargestellten Produkte sind, wie ich oft beobachtet habe, sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als auch hinsichtlich ihrer Krystallform immer einfach. Was jedoch die Methode der Sublimation betrifft, so bezweifle ich, dass sie unveränderliche Resultate geben kann. Den Produkten, die sie liefert, fehlen die wesentlichen Charaktere der Homogeneität, ja es fehlt ihnen sogar die Einfachheit der Zusammensetzung, welche jene wahrscheinlich macht. Wenn man kohlensaure Ammoniaksalze oft destillirt hat, so überzeugt man sich bald, dass Kohlensäure und Ammoniak bei einer noch so wenig erhöhten Temperatur*), selbst bei Gegenwart von Wasser nur sehr

*) Bei 60° verhalten sich die Gase, wie wenn sie nicht verbunden wären, denn das Gemisch verdichtet sich nicht und zeigt keine Contraction.

schwache Verwandtschaft zu einander besitzen. Die erste Wirkung der Wärme besteht bei allen diesen Salzen in einer Trennung der Elemente; die Wiedervereinigung derselben geht, je nach der Temperatur des Recipienten, der Menge des ungebundenen Wassers etc. in verschiedener Weise vor sich, so dass man, ohne Gegenbeweis, alle diese Sublimationsprodukte als Gemenge von Sesquicarbonaten und Bicarbonaten des Ammoniaks in verschiedenen Verhältnissen ansehen muss; man muss zu diesen Elementen noch eine gewisse Menge wasserfreies Carbonat hinzufügen, dessen Existenz durch die Versuche von H. Rose und von Bineau nachgewiesen ist.

Bisweilen findet man in diesen Sublimationsprodukten mit blossen Augen oder unter dem Mikroskop ein Gemenge unterscheidbarer Krystalle, welche man leicht wieder erkennt, wenn man mit den Formen des Sesquicarbonats und des Bicarbonats des Ammoniaks vertraut ist; gewöhnlich aber kann man keine bestimmte Krystallform an ihnen wahrnehmen. Die Verschiedenheit ihrer Flüchtigkeit ergiebt sich blos aus den verschiedenen Entfernungen vom erhitzten Punkte, welchen sie im Destillationsgefässe einnehmen. Endlich fehlt jede specielle physikalische Eigenschaft, jede deutliche Reaction, welche veranlassen könnte, sie für beständige*) Substanzen, für bestimmte Verbindungen zu halten. Nichts giebt einen Beweis, dass sie nicht blos Gemische sind; zufolge ihrer complicirten Formeln aber und in Ermanglung der Analogien muss man sie für solche halten.

Dazu kommt, dass die geringste Differenz in der Menge des Stickstoffs oder des Wassers hinreicht, um die Formeln der Verbindungen bedeutend zu verändern. So erkläre ich mir, wie H. Rose dazu gekommen ist, die aller Analogien ermangelnde Existenz eines Tricarbonats des Ammoniaks in Körpern anzunehmen, die er als bestimmte Verbindungen betrachtet. Wenigstens ist diese

*) Sie geben alle Anzeichen einer theilweisen Zersetzung, wenn man sie, um sie zu analysiren, zwischen Seidenpapier presst.

Annahme wenig wahrscheinlich. Wenn ich mir erlaube, gerade in diesem Theile der Wissenschaft, in welchem H. Rose so Vorzügliches geleistet hat, ihm zu widersprechen, so geschieht es, weil ich mich auf eine analytische Methode stütze, deren Einfachheit und Schärfe, wie mir scheint, gegen jeden Einwand gesichert ist.

Ich glaube, man darf unter den wasserhaltigen Verbindungen der Kohlensäure und des Ammoniaks nur zwei Arten unterscheiden, ein Sesquicarbonat und ein Bicarbonat. Was das neutrale Carbonat betrifft, so scheint dies bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu existiren. Eine Lösung von Sesquicarbonat in einem grossen Ueberschuss von freiem Ammoniak setzt bei Behandlung mit Alkohol nur Sesquicarbonat ab.

I. Sesquicarbonat des Ammoniaks.

Die Formel desselben:

$$3CO_2, 2(NH_4O), 3HO$$

ist analog der des Natronsalzes:

$$3CO_2, 2NaO, 3HO.$$

Man erhält es am besten, wenn man käufliches kohlensaures Ammoniak bei ungefähr 30° in concentrirtem Ammoniak auflöst und die Flüssigkeit krystallisiren lässt. Auch kann man sie mit Alkohol verdünnen. Es bilden sich bald grosse, vollkommen durchsichtige Krystalle, die man, wenn man schnell operirt, leicht messen kann. Allein sie verändern sich leicht; sie verwittern nicht, aber verlieren Wasser und Ammoniak und verwandeln sich in Bicarbonat. Sie bilden gerade rechtwinklige Prismen, auf deren Kanten die Flächen einer vierseitigen Pyramide aufgesetzt sind.

Die Analyse des Salzes gab ziemlich schwankende Resultate, da es schwer ist, es zu trocknen ohne dass es zersetzt wird. Ich nehme jedoch die Formel Rose's an, da dieselbe der mittleren Zusammensetzung der von mir untersuchten Produkte entspricht.

In Folgendem führe ich die Analysen in der Ordnung an, in welcher sie mit mehr und mehr getrockneten, krystallisirten Substanzen ausgeführt worden sind.

	1.	2.	3.	4.
Wasser	272	230,4	167,1	163,5
Ammoniak	152,7	184,8	137	134,6
Kohlensäure	299,8	365,7	265,2	273,2
	724,5	780,9	569,3	571,3
	Verlust 0,9.	Ueberschuss 2.	Verlust 0.	Verlust 0.

Dies giebt in Procenten:

	1.	2.	3.	4.
Wasser	37,5	29,5	29,2	28,6
Ammoniak	21,1	23,7	24,2	23,6
Kohlensäure	41,4	46,8	46,6	47,8
	100,0	100,0	100,0	100,0

	Mittel.	Berechn.	
Wasser	31,2	31	5HO
Ammoniak	23,2	23,5	$2NH_3$
Kohlensäure	45,6	45,5	$3CO_2$
	100,0	100,0	

entsprechend der Formel:

$$3CO_2, 2(NH_4O), 3HO.$$

Alle diese Analysen wurden nach der in der Abhandlung über Doppelcarbonate (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *sér.* *t. XXXV*) veröffentlichten Methode angestellt. Es wurde in einer Stickstoffatmosphäre operirt, um jede Oxydation der Ammoniakdämpfe zu vermeiden. Auch wurden die, jedoch unbedeutenden, Rückstände, die das Salz beim Verflüchtigen liess, in Rechnung gebracht.

II. Zweifach-kohlensaures Ammoniak (C_2O_4, NH_4O, HO).

H. Rose nimmt die Existenz dreier Bicarbonate des Ammoniaks an. Ein erstes hat die Formel:

$$C_2O_4 NH_4O, HO$$

entsprechend dem zweifach-kohlensauren Kali, und mit demselben isomorph. Er erhält es, indem er eine Lösung von käuflichem kohlensauren Ammoniak mit Alkohol behandelt, oder der freiwilligen Verdunstung überlässt;

Ein zweites hat die Formel:

$$C_2O_4, NH_4O, {}^3/_2HO.$$

Er erhält dasselbe, indem er das käufliche Carbonat heiss löst und erkalten lässt.

Endlich ein drittes hat die Formel:

$$C_2O_4, NH_4O, 2HO,$$

welches er durch Destillation desselben käuflichen Carbonats erhält.

Da dieses nicht regelmässig krystallisirt ist und keine der Eigenschaften besitzt, die veranlassen könnten, es als bestimmte Verbindung zu betrachten, da ferner die Zusammensetzung desselben zwar einfach ist, aber keinem der bekannten kohlensauren Alkalisalze entspricht: so ist es sehr wahrscheinlich, dass es nur ein Gemenge ist.

Nun wäre noch nachzuweisen, dass die beiden ersten Verbindungen, obgleich dem Anschein nach verschieden, doch in jeder Hinsicht identisch sind.

No. 1. Ich habe das Bicarbonat des Ammoniaks, das mir als Typus dient, durch Sättigen einer concentrirten Lösung von Sesquicarbonat mittelst Kohlensäure erhalten. Es setzen sich grosse Krystalle ab, die an der Luft unveränderlich sind, und die sich mit grosser Genauigkeit messen lassen. Sie bilden rectanguläre Pyramiden mit abgestumpften Ecken und abgestumpften Mittelkanten.

No. 2. Wenn man eine Lösung von käuflichem kohlensauren Ammoniak beträchtlich erkaltet, so erhält man abgeplattete, prismatische Krystalle, deren Flächen und Kanten theilweise gekrümmt sind; allein die Winkel konnten gemessen werden, und es zeigten sich ganz dieselben Verhältnisse, wie bei dem unter No. 1 genannten Bicarbonat. Das letzte Salz ist also hinsichtlich der Form und, wie man weiter unten sehen wird, auch hinsichtlich der Zusammensetzung, dasselbe Bicarbonat, als das erste (welches nur 1 Aeq. Krystallwasser enthält).

No. 3. Ich habe auch versucht, das Bicarbonat des Ammoniaks darzustellen, welches nach Rose mit dem zweifach-kohlensauren Kali isomorph sein soll. Wendet man jedoch die zur Darstellung dieses Salzes von ihm empfohlene Methode, die Fällung durch Alkohol an, so erhält man stets nur Krystalle, die mit denen unter No. 1 identisch und die folglich mit den schiefen Krystallen des zweifach-kohlensauren Kalis nicht zu vergleichen sind.

No. 4. Um endlich auf anderem Wege die Verbindung Rose's mit $^{3}/_{2}$ Aeq. Wasser zu erhalten, habe ich, wie er es vorschreibt, käufliches kohlensaures Ammoniak aus

vor erhitzten Lösungen krystallisiren lassen. Ich habe bei gefunden, dass ein Irrthum leicht möglich ist, denn : Krystalle, die man so erhält, haben ein ganz anderes sehen; allein die Flächen sind nur anders ausgebildet, sind aber eben so wie die Winkel dieselben.

In einem einzigen Falle, indem ich die Umwandlung s Sesquicarbonats in Bicarbonat in einer abgesperrten d feuchten Atmosphäre beobachtete, habe ich die kryslinischen Massen des Sesquicarbonats sich ändern sehen; ue Flächen traten auf der Oberfläche hervor und es blieb nes Bicarbonat. Ich habe nur einen unter diesen Kryslen finden können, bei welchem sich die Neigung der ächen auf ein schiefes Prisma beziehen liess, und wo an eine Isomorphie mit zweifach-kohlensaurem Kali anehmen konnte. Aber ich habe diese unvollständigen Mesmgen nicht wiederholen können.

Die analytischen Resultate, welche ich von den erwähnten Salzen erhalten habe, sind folgende.

	No. 1. a.	No. 1. b.	No. 2.	No. 3.	No. 4.
Wasser	185,5	232,8	143,9	126,1	250,9
Ammoniak	169,4	211,7	139,3	111,0	
Kohlensäure	442,7	546,3	358,4	288,9	317,9
	797,6	990,8	641,6	526,0	568,8
	Ueberschuss 2	0	Verlust 1,7	0	Verlust 1,5

Dies giebt in Procenten:

	No. 1. a.	No. 1. b.	No. 2.	No. 3.	No. 4.
Wasser	23,2	23,5	22,4	23,8	44,1
Ammoniak	21,2	21,4	21,7	21,2	
Kohlensäure	55,5	55,1	55,9	55,0	55,9
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Dies führt zu der Formel:

$$C_2O_4, NH_4O, HO.$$

$$\begin{aligned} 2HO &= 22,8 \\ NH_3 &= 21,5 \\ 2CO_2 &= 55,7 \\ &\overline{100,0} \end{aligned}$$

Alle diese Salze sind demnach identisch.

Noch wollte ich mich überzeugen, dass das zweifach-kohlensaure Kali, welches aus einer Lösung von neutralem Carbonat, die man mit Kohlensäure sättigt, krystallisirt, identisch ist mit demjenigen, welches man auf gewöhnliche Weise durch Verdunsten einer Lösung von käuflichem neutralen Bicarbonat erhält. Bei den kleinen Krystallen, die ich erhielt, fehlte die Basis des schiefen Prismas; aber de Senarmont hat gewöhnliche und vollständig ausgebildete Krystalle gemessen; die Neigung der Flächen war dieselbe.

Die Analyse der Krystalle gab:

		Gefund.		Berechn.
Wasser	101,8	8,91	HO	8,98
Kohlensäure	250,5	21,93	CO_2	21,96
Kohlens. Kali	790,1	69,16	CO_2,KO	69,06
	1142,4	100,00		100,00
	Verlust 1,7			

Die mitgetheilten Thatsachen beweisen, dass es nur zwei wasserhaltige kohlensaure Ammoniaksalze giebt, die als unbestreitbare Verbindungen angesehen werden müssen.

$3CO_2, 2NH_4O, 3HO$ Rhombische Prismen (analog dem Natronsalz).

$2CO_2, NH_4O, HO$ Rhombische Prismen (analog dem zweifach-kohlensauren Kali).

Diese Analogien bestehen hinsichtlich der Zusammensetzung, nicht hinsichtlich der Krystallform. Wahrscheinlich wird man jedoch später finden, dass sowohl das zweifach-kohlensaure Kali als auch das zweifach-kohlensaure Ammoniak dimorph sind.

VII.

Ueber die Auffindung von Kobalt und Nickel in einigen eisenhaltigen Wässern.

Von

Ossian Henry.

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3. série t. XXIV, p. 305.)

Mazade hat in den eisenhaltigen Wässern von Neyrac (Ardèche) und in ihrem ockerigen Absatze mehrere Substanzen entdeckt, deren Vorkommen in Mineralwässern bisher unbekannt war, nämlich Titanoxyd, Zirkonerde, Kobalt und Nickel. Um hierüber weiteren Aufschluss zu erhalten, habe ich sowohl das Mineralwasser als auch die ockerigen Bodensätze desselben genauer untersucht, und darin die Gegenwart des Nickel, Kobalt und Titanoxyds entschieden, die der Zirkonerde mit weniger Sicherheit nachgewiesen.

Zunächst habe ich mich nach einer Methode umgethan, die Kobalt und Nickel unzweifelhaft erkennen lässt.

Behandelt man Eisensesquioxydhydrat, Nickeloxydhydrat und Kobaltoxydhydrat mit kohlensäurehaltigem Wasser, so bleibt, wie ich mich überzeugt habe, das erste ungelöst; die beiden letzten aber werden sehr leicht aufgenommen. Kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia sind ebenfalls mehr oder minder löslich, und dasselbe gilt von den frisch gefällten Carbonaten des Baryts und Strontians. Dies vorausgesetzt, habe ich mir eine Lösung von reinem schwefelsauren Eisenoxydul bereitet, der ich sehr geringe Mengen von salpetersaurem Kobalt- und Nickeloxyd zufügte; das Gemisch versetzte ich mit einem ziemlichen Ueberschuss von reinem kohlensauren Natron. Der Niederschlag wurde längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, und in einer Flasche heftig geschüttelt bis er eine vollkommen ocker- oder rostgelbe Farbe angenommen hatte. Nachdem er mit destillirtem Wasser gewaschen, wurde er in einer Flasche mit viel kohlensaurem Wasser

behandelt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfhydrat versetzt; es bildete sich bald eine anfangs graue dann schwarz werdende Trübung, und bei wiederholtem Umschütteln setzte sich nach einigen Tagen ein Niederschlag auf dem Boden des Gefässes ab.

Dieser Niederschlag enthält das Kobalt und das Nickel als Schwefelmetalle. Ich löste ihn nach dem Auswaschen in Königswasser, verdampfte die überschüssige Säure, löste wieder in Wasser, entfernte den ausgeschiedenen Schwefel und setzte zur Lösung reines kohlensaures Natron, um die Metalle in Carbonate und dann durch Oxalsäure nach Laugier's Methode in oxalsaure Salze zu verwandeln. Die oxalsauren Salze des Kobalt und Nickel sind kaum löslich, wenn die Flüssigkeiten *schwach sauer* sind, (im entgegengesetzten Falle sättigt man sie mit wenig zweifach kohlensaurem Kali oder Natron). Ich sammelte die oxalsauren Salze, behandelte sie mit viel überschüssigem Ammoniak, filtrirte und überliess das Filtrat an einem warmen Orte der freiwilligen Verdunstung. — Bekanntlich scheidet sich das oxalsaure Nickeloxyd-Ammoniak, indem es das überschüssige Ammoniak verliert, als schmutzig apfelgrünes Pulver aus; das Kobaltdoppelsalz bleibt dagegen in Lösung und färbt dieselbe rosa oder röthlich, wenn das Metall in einigermaassen beträchtlicher Menge vorhanden ist.

Beide oxalsaure Salze wurden in der Hitze mittelst kohlensauren Alkalis zersetzt, jeder der erhaltenen Niederschläge wurde mit Borax behandelt und stark geglüht oder geschmolzen. Das Nickel gab ein schmutzig grünliches Glas, das Kobalt bald ein blaues oder violettes, bald nur ein rosa gefärbtes, wenn eine Spur Eisen zugegen war.

Um diese Methode zur Auffindung von Kobalt und Nickel in den eisenhaltigen Mineralwässern oder ihren ockerigen Bodensätzen anzuwenden, verfährt man folgendermaassen:

Man fügt zu einer grossen Menge Mineralwasser einen geringen Ueberschuss von kohlensaurem Natron, lässt den Niederschlag an der Luft sich bilden um das Eisen vollständig zu oxydiren; und nimmt darauf den Niederschlag

oder die Niederschläge, welche man in den Bassins der Quellen gesammelt hat; behandelt sie mit Salzsäure, und entfernt durch Abdampfen das Titanoxyd und die Zirkonerde, wenn sie vorhanden sind, sowie den Sand und den grössten Theil der Kieselsäure. Die verdünnte Lösung enthält vorzüglich Thonerde, Kalk, Magnesia, Eisen, Mangan, Kobalt- und Nickel.

Man setzt von Neuem kohlensaures Natron hinzu, und behandelt den Niederschlag lange Zeit an der Luft mit viel Wasser. Nachdem er vollständig oxydirt und gewaschen ist, bringt man ihn mit kohlensaurem Wasser in Berührung, welches nur die kohlensauren Salze der Erden, des Kobalts und des Nickels merklich aufnimmt. Man filtrirt und leitet in das Filtrat einen Strom Schwefelwasserstoffgas oder setzt Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium hinzu.

Die schwarzen oder schwärzlichen Niederschläge von Schwefelnickel und Schwefelkobalt scheiden sich oft sehr langsam aus; man filtrirt und wäscht sie mit ein Wenig kohlensaurem Wasser, behandelt sie dann mit Königswasser und verfährt nun weiter wie mit dem künstlichen Gemenge.

Mittelst dieser Methode habe ich in ziemlich viel ockerigen Bodensätzen von Mineralquellen die Gegenwart von Kobalt und Nickel mehr oder weniger deutlich nachgewiesen, die des einen oft bestimmter als die des andern, und ich glaube, dass diese Metalle ziemlich häufig neben Eisen und Mangan vorkommen. Ueberhaupt scheint mir ein gewisses Zusammenauftreten verschiedener Körper sehr häufig zu sein, so dass man aus der Anwesenheit des einen auf die des andern schliessen kann. Ein Beispiel geben Arsenik und Mangan, welche sehr gewöhnliche Begleiter des Eisens sind, ein anderes bieten die schwefelsauren Salze des Kalks, der Magnesia und des Natrons; Jod und Brom bei Gegenwart des Chlornatriums u. a. m.

VIII.
Ueber die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit der Thonerde.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Bei der Mischung von kalt bereiteten Lösungen von Kali-Alaun und von neutralem borsauren Natron ($\dot{Na}\dddot{B}$), letzteres in einem Ueberschusse angewandt, erhält man einen sehr voluminösen Niederschlag, welcher von ähnlicher Zusammensetzung wie der ist, der durch borsaures Natron in einer Eisenoxydlösung erzeugt wird. Wird er nicht ausgewaschen, sondern unmittelbar nach dem Filtriren zwischen Fliesspapier gepresst, so besteht er wensentlich aus $3(\dddot{Al}\dddot{B} + \dot{H}) + (\dot{Na}\dddot{B} + 2\dot{H})$, gemengt mit etwas schwefelsaurem Kali. Dass in dieser Fällung das neutrale borsaure Natron wirklich eine chemische Verbindung mit der borsauren Thonerde bildet, geht daraus hervor, dass es in derselben keine Kohlensäure anzieht.

Es sind aber in dieser Verbindung die Salze mit so schwacher Verwandtschaft mit einander verbunden, dass schon durch blosses Auswaschen vermittelst kalten Wassers dieselbe aufgehoben werden kann. Das Wasser entzieht der Verbindung das borsaure Natron gänzlich, und der borsauren Thonerde die Hälfte der Borsäure. Denn nach dem Auswaschen hat die Verbindung die Zusammensetzung $(\dddot{Al}\dddot{B} + 2\dot{H}) + \dot{H}_3\dddot{Al}$.

Wird statt des einfach-borsauren Natrons das zweifach-borsaure Natron zur Fällung von Kali-Alaun angewandt, fügt man es im Ueberschuss hinzu, und vermischt die Lösungen der Salze kalt mit einander, so erhält man einen sehr voluminösen Niederschlag, der zweifach-borsaures Natron, und eine borsaure Thonerde enthält, welche mehr Borsäure hat als die, welche durch den neutralen Borax

gefällt worden ist. Bei 100° getrocknet ist die Zusammensetzung der Fällung $4(\ddot{Al}\dddot{B}_2 + 3\dot{H}) + \dot{H}_3\ddot{Al} + (\dot{Na}\dddot{B}_2 + 5\dot{H})$ gemengt mit einem Atom $\dot{Na}\dddot{S}$, oder statt dessen mit $\dot{K}\dddot{S}$. Wenn es anstössig erscheinen sollte, die borsaure Thonerde $\ddot{Al}\dddot{B}_2$ neben dem Thonerdehydrat $\dot{H}_3\ddot{Al}$ in der Verbindung anzunehmen, so kann die Zusammensetzung des Niederschlags auch durch $3(\ddot{Al}\dddot{B}_2 + 4\dot{H}) + 2(\ddot{Al}\dddot{B} + \dot{H}) + (\dot{Na}\dddot{B}_2 + 5\dot{H})$ ausgedrückt werden.

Durchs Auswaschen vermittelst kalten Wassers verliert die Verbindung das zweifach-borsaure Natron und die borsaure Thonerde $^1/_{12}$ ihres Gehaltes an Borsäure. Nach dem Trocknen bei 100° hat die ausgewaschene Verbindung die Zusammensetzung $2(\ddot{Al}\dddot{B} + 2\dot{H}) + \dot{H}_3\ddot{Al}$.

IX.

Analyse der Fahlerze von Poratsch bei Schmölnitz in Ungarn.

Von

Carl Ritter von Hauer.

(Im Auszuge aus dem Jahrb. der k. k. geologischen Reichsanstalt. 3. Jahrg. 1852. IV. Vierteljahr. S. 98.)

Bekanntlich sind seit den ersten Analysen von Klaproth mehrfache Untersuchungen von Fahlerzen veröffentlicht worden. Doch hat erst die von Heinrich Rose angegebene Methode für die Behandlung der Schwefelmetalle mit Chlor jene Genauigkeit der Analyse möglich gemacht, welche die wahre stöchiometrische Zusammensetzung dieses durch seine wechselnden Bestandtheile ausgezeichneten Minerals erkennen liess. Es wurden nunmehr nach diesem mehr oder minder modificirten Verfahren ausgeführte Analysen von Heinrich Rose, Kersten, Kudernatsch, Phillips, Bromeis, Scheidthauer u. s. w.

bekannt, welche die Vorkommen zahlreicher Fundorte und viele Varietäten derselben umfassen. In geringerer Anzahl sind jedoch, so weit mir bekannt, die Quecksilber-Fahlerze untersucht worden.

Es gehört hierher die Analyse des Vorkommens zu Poratsch in Ungarn, von Klaproth*) (vom selben Terrain, wie die hier beschriebenen); die Analyse des Vorkommens zu Kotterbach (unweit Poratsch) bei Iglo in Ungarn, von Scheidthauer**); das Vorkommen aus dem Auginathal bei Val di Castello in Toscana, untersucht von Kersten***); endlich das Quecksilber-Fahlerz von Schwatz in Tyrol, analysirt von Waidenbuscht†).

Die Erze kommen bei Poratsch in Gängen vor, welche in der dort herrschenden Gebirgsart, Thonschiefer, aufsetzen und zwar nach dem Berichte Winkler's in bedeutender Mächtigkeit. Zufolge einer Manusript-Specialkarte des k. k. Schürfungs-Commissärs Herrn Prybila vom Jahre 1841, im Besitz der k. k. geologischen Reichsanstalt, ergiebt sich das Streichen der Gänge von Ost nach West, das ist von Kotterbach nach Poratsch. Dieselben werden nach Osten bei Poratsch von einer dichten, versteinerungslosen Kalkmasse abgeschnitten, und treten erst wieder eine Meile weiter südlich von Poratsch bei Göllnitz auf.

Dem äusseren Ansehen nach sind diese Fahlerze von dunkelgrauer Farbe, metallisch glänzend und von auffallend geringer Consistenz. Das Verhalten vor dem Löthrohr ist das bekannte, sie schmelzen leicht auf der Kohle und geben einen Beschlag von Antimonoxyd. In einem Kolben erhitzt geben sie metallisches Quecksilber, welches sich so bei hinreichender Hitze fast vollständig abdestilliren lässt. Noch leichter geschieht dies, wenn sie mit Eisenfeilspähnen gemengt, einer gleichen Behandlung unterworfen werden. Sie sind durch Königswasser schon

*) Handwörterbuch d. chem. Thl. d. Mineralogie v. Rammelsberg, S. 222.

**) Poggendorff, Annalen LVIII, 161.

***) Poggendorff, Annalen LVIX, 131.

†) Rammelsberg, IV. Supplement z. Handwörterbuch, S. 65.

bei gewöhnlicher Temperatur zersetzbar. Die qualitative Analyse ergab: Schwefel, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Antimon und sehr geringe Quantitäten von Arsen und Silber.

Zur Ermittlung der relativen Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile wurde eine zweifache Methode gewählt und zwar auf nassem Wege und durch unmittelbare Behandlung mit Chlor.

Eine Menge von 1 — 2 Grammen wurde mit der bekannten Vorsicht in Königswasser gelöst, dass zuerst Salpetersäure, und wenn die heftige Einwirkung derselben nachgelassen, Chlorwasserstoffsäure in Ueberschuss zugesetzt und so lange bei gelinder Wärme digerirt wurde, bis der Schwefel von gelber Farbe ausgeschieden und die Salpetersäure möglichst zerstört wurde. Die Lösung wurde mit Weinsteinsäure versetzt, verdünnt, von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und nach Fällung des zu Schwefelsäure oxydirten Schwefels durch Chlorbaryum und Entfernung des überschüssigen Baryts durch verdünnte Schwefelsäure, mit Ammoniak gesättigt, mit Schwefelammonium im Ueberschuss versetzt und durch längere Zeit in einem verkorkten Kolben bei gelinder Wärme digerirt. Nach dem Abfiltriren der hierdurch gefällten Schwefelmetalle: Kupfer, Eisen und Quecksilber von dem in Lösung befindlichen Schwefelantimon und Arsen, wurden letztere im Filtrat durch tropfenweises Zusetzen verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction, gefällt, auf ein gewogenes Filter gebracht und im Wasserbade so lange getrocknet, bis das Gewicht constant blieb.

Eine gewogene Menge davon wurde in Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali gelöst und durch Bestimmung des in dieser Menge enthaltenen Schwefels das Gewicht des Antimons und Arsens auf indirectem Wege gefunden. Eine zweite Partie wurde in einer tarirten Glasröhre durch Erhitzen unter Darüberleiten von Wasserstoffgas zu metallischem Antimon reducirt und als solches durch Wiederwägen der Glasröhre direct bestimmt. In einer dritten Partie endlich wurde versucht, das Arsen nach der von Levol angegebenen Methode als arseniksaure Ammoniak-Magnesia zu bestimmen, doch war die

Menge desselben zu gering, um bei der zur Untersuchung angewandten ursprünglichen Quantität des Minerals den Niederschlag in wägbarer Form zu erhalten.

Das Filter mit dem darauf befindlichen Schwefelkupfer, Eisen und Quecksilber wurde mit Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali behandelt, filtrirt, Kupfer und Quecksilber gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, so viel wie möglich gleichmässig gemengt und auf ein gewogenes Filter von dem in Lösung befindlichen Eisen abfiltrirt, welches letztere durch Salpetersäure oxydirt und mit Ammoniak gefällt wurde. Von dem auf dem Filter befindlichen und bei 100° getrockneten Schwefelkupfer und Quecksilber wurde eine dem Gewicht nach bestimmte Quantität behufs der Trennung in einer Kugelröhre von Glas in einem Strome von Chlorgas erhitzt. Das sonach in der Vorlage in Lösung erhaltene Quecksilberchlorid wurde, nach Entfernung des ausgeschiedenen Schwefels, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, auf einem gewogenen Filter bei 100° getrocknet und dem Gewichte nach bestimmt, dann zur Controle nochmals gelöst, durch chlorsaures Kali oxydirt, mit Zinnchlorür reducirt und als metallisches Quecksilber gewogen.

Das in der Glaskugel befindliche Gemenge von Kupfer-Chlorür und Chlorid wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, durch Kali gefällt und als Kupferoxyd gewogen.

Nach dieser angeführten Methode sind die Analysen No. III. und IV. ausgeführt. Bei No. I. und II. geschah die Zersetzung unmittelbar durch Chlor. Eine gleiche Quantität des Minerals wurde in einer mit einer aufgeblasenen Kugel versehenen Glasröhre in einer Atmosphäre von Chlorgas erwärmt. In zwei Stunden war die völlige Umwandlung der Schwefelmetalle in Chloride bewerkstelligt und es genügte, nur so viel Wärme anzuwenden, als erforderlich war, um die flüchtigen Chloride in die Vorlage überzutreiben. Doch befand sich stets auch eine geringe Quantität des Eisenchlorides bei denselben. Der Schwefel löste sich bei diesem Verfahren vollkommen, und konnte seiner ganzen Menge nach als schwefelsaurer Baryt bestimmt werden. Im Filtrat davon wurde Antimon und

Quecksilber gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, zur Trennung von dem mit überdestillirten Eisenchloride, und auf ein gewogenes Filter gebracht. Nach hinlänglichem Auswaschen mit Wasser, welchem Schwefelwasserstoffwasser beigemengt war, wurden diese Metalle auf dem Filter mit Schwefelammonium längere Zeit digerirt, zu welchem Zwecke der Trichter an seiner Spitze mit einem Korke verschlossen worden war. Nachdem Antimon so wie der allenfalls überschüssige Schwefel aufgelöst waren, wurde die Flüssigkeit ablaufen gelassen, das darin in Lösung befindliche Schwefelantimon durch eine verdünnte Säure gefällt und gleich dem auf dem Filter zurückgebliebenen Schwefelquecksilber wie oben erwähnt behandelt und weiter untersucht. Die kleine Menge des Eisens wurde hier wegen der Gegenwart der Weinsteinsäure durch Schwefelammonium gefällt, dann wieder gelöst, oxydirt und durch Ammoniak gefällt. Im Uebrigen blieben die Bestimmungsmethoden dieselben, wie bereits erwähnt.

Da diese Fahlerze mitunter mit feinem Quarzsande so gemengt sind, dass eine vollständige mechanische Trennung nicht möglich war, so wurde der Letztere nach der Lösung abfiltrirt, dem Gewichte nach bestimmt, und von der zur Untersuchung angewandten Menge in Abzug gebracht.

Den Gehalt des Silbers dem Gewichte nach zu bestimmen war bei diesem Gange der Analyse nicht möglich. Weder quantitativ noch qualitativ konnte bei der angewendeten Menge des Minerals von 1 — 2 Grammen auch nur eine Spur entdeckt werden. Namentlich bei der Behandlung mit Chlor hätte dasselbe in der Glaskugel als Chlorsilber zurückbleiben müssen. Es haben bereits Malaguti und Durocher*) gezeigt, wie auf nassem Wege die Nachweisung kleiner Mengen von Silber nicht möglich sei, während dagegen ein 0,000062 Grm. schweres Blättchen Silber mit 30 Grm. Blei auf der Capelle abgetrieben nicht verschwinde. Zudem hat auch Pierre die Löslichkeit des

---

*) *Compt. rend. XXIX, p. 689.*

Chlorsilbers in Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen*). Es wurde demnach die Menge des Silbers in einer besonderen Probe nach der hüttenmännischen Methode ermittelt, und hierzu eine Quantität von ungefähr 5 Grm. des ungerösteten Erzes angewendet. Die gefundene Menge beträgt bei den an Silber reichsten etwas über 0,1 p. C., also in der zur Analyse genommenen Quantität etwas über ein oder zwei Milligramm.

Noch muss einer Erscheinung erwähnt werden, die sich bei der Analyse ergab; wenn man, ohne Weinsteinsäure zuzusetzen, die Lösung des Minerals in Königswasser mit Wasser verdünnte, so enthielt der bekannte weisse milchigte Niederschlag des Antimons stets auch eine Quantität des im Erze befindlichen Eisens. Es konnte dieser Gehalt des Eisens leicht nachgewiesen werden, wenn man den Niederschlag abfiltrirte, so lange auswusch, bis das Filtrat keine Reaction auf Eisen mehr gab, und denselben dann neuerdings löste. Die Menge des in dieser Lösung befindlichen Eisens war nicht unbeträchtlich. Doch dürfte das von Heinrich Rose angedeutete theilweise Mitgerissenwerden eines in Lösung befindlichen Körpers durch den Niederschlag eines andern der gefällt wird, Ursache dieser Erscheinung sein.

Die der Analyse unterworfenen Erze sind folgende:

No. I. Zawatkaer Terrain aus Apollonia.
No. II. Poratscher Terrain. Andrei Berghandlung.
No. III. „ „ Gustav Friderici.
No. IV. „ „ Heiligen Geist Transaction.
No. V. „ „ Rothbauer Stollen.

Es sind in 100 Theilen enthalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Schwefel	25,90	19,38	24,37	24,89	22,00
Kupfer	36,59	34,23	30,58	32,80	39,04
Eisen	7,11	9,46	1,46	5,85	7,38
Quecksilber	3,07	3,57	16,69	5,57	0,52
Antimon	26,70	33,33	25,48	30,18	31,56
Arsen	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Summa	99,37	99,97	98,58	99,29	100,50

*) Jahresberichte von Liebig, Kopp und Wöhler, 1847 bis 1848, S. 450.

Der bei der besonderen Probe auf hüttenmännischem Wege gefundene Gehalt an Silber ist:

I.	II.	III.	IV.	V.	
0,11	0,10	0,09	0,07	0,12	p. C.

Die specifischen Gewichte sind folgende, als das Mittel von je zwei Bestimmungen:

I.	II.	III.	IV.	V.
4,605	3,762	5,107	4,733	4,582

Bezüglich der Vergleichung der gefundenen procentischen Zusammensetzung mit den für Fahlerze im Allgemeinen aufgestellten Formeln, eignen sich die Analysen No. I., III. und IV. ziemlich annähernd der von Gmelin*) angegebenen allgemeinen Formel:

$$4MS, RS_3 + 4M_2S, RS_3$$

in welcher MS gleich Einfach Schwefel-Eisen, -Kupfer und -Quecksilber, M_2S Halb-Schwefelkupfer und RS_3 dreifach Schwefelantimon zu setzen sind, und es ergiebt sich die Berechnung folgendermassen:

I.

Atome.			Berechn.	Gefund.
Fe	8	224	6,42	7,11
Hg	1	100	2,90	3,07
Cu	7+22	1236,3	35,44	36,59
Sb	8	1032	29,58	26,70
S	56	896	25,66	25,90
		3488,3	100,00	99,37

II.

Atome.			Berechn.	Gefund.
Fe	1	28	1,45	1,46
Hg	3	300	15,57	16,69
Cu	4+16	634	32,91	30,58
Sb	4	516	26,78	25,48
S	28	448	23,29	24,37
		1926	100,00	98,58

Atome.			Berechn.	Gefund.
Fe	14	392	5,86	5,85
Hg	4	400	5,98	5,57
Cu	12+60	2282,4	34,12	32,80
Sb	15	1935	28,90	30,18
S	105	1680	25,14	24,89
		6689,4	190,00	99,29

No. I. $= (8FeS, 1HgS, 7CuS) + 16Cu_2S + 8SbS_3 =$
$= 4[(^8/_{16}Fe, ^1/_{16}Hg, ^7/_{16}Cu)S]\, SbS_3 + 4Cu_2S, SbS_3$

*) L. Gmelin Hdb. d. Chem. 4. Aufl., 3. Bd. S. 463.

No. III. $= (1FeS, 3HgS, 4CuS) + 8Cu_2S + 4SbS_3 =$
$= 4[^1/_8Fe, ^3/_8Hg, ^4/_8Cu)S] SbS_3 + 4Cu_2S, SbS_3$
No. IV. $= (14FeS, 4HgS, 12CuS) + 30Cu_2S + 15SbS_3 =$
$= 4[^{14}/_{30}Fe, ^4/_{30}Hg, ^{12}/_{30}Cu)S] SbS_3 + 4Cu_2S, SbS_3$

Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass betreff der Gewinnung des Kupfers aus diesen Erzen, nach der von Germain Barruel erwähnten Methode*) versucht wurde, dasselbe durch Ammoniak auszuziehen, allein auch nach einer durch 8 Tage fortgesetzten Behandlung gelang es nur wenige Procente Kupfer in Lösung zu erhalten. Es scheinen daher nicht alle Kupfererze für diese Methode der Gewinnung geeignet zu sein.

X.

Ueber die Bildung des Ozons durch Zersetzung des Wassers bei niedrigen Temperaturen.

Von

Soret.

(Compt. rend. t. XXXVIII, p. 445.)

Bei Versuchen, in welchen ich ein in einem Gemische von Eis und Kochsalz erkaltetes Voltameter anwendete, beobachtete ich, dass das Gas, welches sich entwickelte, und welches die Trockenröhren durchstreichen musste, die Caoutchoucröhren, welche die verschiedenen Theile des Apparats verbanden, sehr schnell angriff und durchlöcherte. Wurde das Voltameter nicht erkaltet, so widerstand das Caoutchouc dem Gase vollständig. Diese ätzende Wirkung war, wie mir schien, der Gegenwart einer beträchtlichen Menge von Ozon zuzuschreiben, die sich bildet,

*) Dies. Journ. Bd. LVII, S. 122.

wenn man Wasser durch den Volta'schen Strom bei niedriger Temperatur zersetzt.

Ich habe versucht, diese Menge auf folgende Weise zn bestimmen. Das Ozon besitzt wie das Chlor die Eigenschaft, arsenige Säure in Arseniksäure zu verwandeln. Hat man nun eine titrirte Lösung von arseniger Säure von der Beschaffenheit, dass 1 Liter Chlor nöthig ist, um 1 Liter derselben vollkommen in Arseniksäure umzuwandeln, und nimmt man von selbiger 50 Cub.-Centimeter, und leitet in diese das Gas der Säule, so wird das im Gas enthaltene Ozon die Oxydation eines Theils der arsenigen Säure bewirken. Um die Menge der umgewandelten Säure zu bestimmen, braucht man nur die Menge von unterchlorigsaurem Kalk, welche erforderlich ist, um die Oxydation der arsenigen Säure zu vervollständigen, mit derjenigen Menge von unterchlorigsaurem Kalk zu vergleichen, welche nöthig ist, um 50 C.-C. der Normalflüssigkeit in Arseniksäure umzuwandeln.

Sei N die Anzahl Cub.-C. einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk, die zu 50 Cub.-C. der Normalflüssigkeit gesetzt werden mussten, um sie in Arseniksäure umzuwandeln, welche Umwandlung durch die Entfärbung eines Tropfens Indigolösung angezeigt wird.

Sei ferner N' die Anzahl Cub.-C. derselben Lösung von unterchlorigsaurem Kalk, die nöthig war, um die Entfärbung eines Tropfens Indigo in den 50 Cub.-C. arseniger Säure herbeizuführen, welche durch die Einwirkung des Ozons schon theilweise oxydirt waren.

Dann wird die Menge Ozon, welche absorbirt worden ist, dieselbe Wirkung hervorgebracht haben, als x Cub.-C. Chlor, wenn x durch die Proportion:

$$N : N - N' = 50 \text{ Cub.-C.} : x$$

gegeben ist; und wenn man annimmt, dass 1 Cub.-C. Ozon äquivalent mit 2 Cub.-C. Chlor ist, so wird $\frac{x}{2}$ die Anzahl der Cub.-C. des Ozons ausdrücken.

Bei dieser Methode muss man natürlich alle Vorsichtsmaassregeln anwenden, die bei den chlorometrischen Versuchen zu beobachten sind.

Um aber das Verhältniss zwischen der Menge des Ozons und der Menge des entwickelten Sauerstoffgases zu finden, muss man das Volumen des gebildeten Knallgases messen. Zu dem Zwecke habe ich zwei Voltameter angewendet, welche von demselben elektrischen Strom durchlaufen wurden. Das eine war mit einem Ableitungsrohr versehen, welches das Gas in einen graduirten Recipienten führte, der über dem Wassergefäss stand. Da die beiden Voltameter wenigstens sehr nahe dieselbe Quantität Gas entwickeln, kann man die Menge des im andern Apparate entwickelten Sauerstoffs schätzen. Das Gas, welches aus dem zweiten Voltameter hervorging, wurde durch eine Glasröhre auf den Boden eines Probirglases geführt, in welchem sich die 50 Cub.-C. der chlorometrischen Flüssigkeit befanden. Diese Glasröhre war am Ende umgebogen, und die entweichenden Gasblasen gingen in einen in die Flüssigkeit getauchten Trichter. Der ausgezogene Theil des Trichters war so umgebogen, dass das Gas noch ein zweites Mal durch die arsenige Säure streichen musste. Trotzdem besass das entweichende Gas noch den Geruch nach Ozon, und es schien, als entginge noch eine ziemlich bedeutende Menge der Einwirkung der arsenigen Säure. Die Resultate, die ich angeben werde, sind also nicht Maxima der Bestimmungen.

Die Flüssigkeit in den Voltametern war reine Schwefelsäure, die mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Wasser verdünnt war, ausser in zwei Versuchen, bei welchen Chromsäure angewendet wurde. Bei den ersten Versuchen bestand das Voltameter aus einer ziemlich kleinen Flasche, so dass es sich durch den Strom schnell erwärmte und schwer bei niedriger Temperatur erhalten werden konnte.

Ein oder zwei Versuche wurden ausgeführt, ohne das Voltameter abzukühlen, bei den übrigen war dasselbe mit einer Mischung von Eis und Kochsalz oder Chlorcalcium umgeben. Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser.

	Bezeichnung des Voltameters.	Dauer der Entwickelung.	N.	N′	Volumen des entwickelten Gases.	Menge des Ozons, welches der Sauerstoff mit sich führte.	Bemerkungen über die Temperatur.
			Dcm.	Dcm.	C.-C.		
1	Kleines Voltameter	1h,52m	127,5	127,0	666 ungefähr	unmerklich	ohne Abkühlung d. Voltameters.
2	„ „	2,45	128,5	128,8	1500 „	„	„ „ „ „
3	„ „	1,0	128,0	126,1	731,64	0,00032	sehr wenig abgekühlt.
4	„ „	3,55	128,1	121,2	1461,16	0,00092	wenig abgekühlt.
5	Etwas grösseres Voltam.	—	84,0	74,0	1263,16	0,00236	abgekühlt mit Eis und Kochsalz.
6	idem	—	84,0	72,0	1166,89	0,00351	idem.
7	Kleines Voltameter.	2,5	102,1	84,3	1488,471	0,00293	die Temperatur war am Ende des Versuchs noch über 0°.
8	Grosses „	0,50	102,5	87,7	737,47	0,00489	die Temperatur war am Ende des Versuchs —7°.
9	„ „	2,15	102,8	95,1	1445,5	0,00129	ohne abzukühlen; d. Temperatur war am Anfange +6°.
10	„ „	2,55	202,25	157,3	1451,48	0,00383	bei —13,3° am Anfange, und —6° am Ende.

Chromsäure, mit Wasser verdünnt.

	Bezeichnung des Voltameters.	Dauer der Entwickelung.	N.	N′	Volumen des entwickelten Gases.	Menge des Ozons, welches der Sauerstoff mit sich führte.	Bemerkungen über die Temperatur.
11	Kleines Voltameter.	4,15	101,3	97,0	1462,37	0,000758	unter Abkühlung.
12	„ „	3,35	101,8	99,0	1444,43	0,000306	ohne „

Diese Methode ist empfindlich, aber wenig genau, da, wie ich schon bemerkte, ein Theil des Ozons der Absorption entgeht.

Noch muss ich jedoch hinzufügen, dass ich, als ich versuchte, die Menge des Ozons durch Absorbiren mittelst Jodkalium zu bestimmen, durchaus keine Volumverminderung des Gases beobachten konnte, obgleich das Voltameter abgekühlt wurde und der Apparat gestattete, eine Volumverminderung von $^1/_{1000}$ mit Sicherheit zu erkennen. Es ist möglich, dass der organische, in dem Wasser der Wanne suspendirte Staub in diesem Falle den grössten Theil des Ozons absorbirt.

XI.

Ueber die Einwirkung des Chlorcyans auf die ammoniakalischen Basen.

Von

A. Cahours und **Cloez.**

(*Compt. rend. t.* XXXVIII, p. 354.)

Hofmann hat in seiner Arbeit über das Anilin gezeigt, dass durch die gegenseitige Einwirkung des Anilins und gasförmigen Chlorcyans ein einziges Produkt gebildet wird, nämlich das Hydrochlorat einer Basis, welche das doppelte Aequivalent des Anilins enthält, in dem ein Molekül Wasserstoff durch ein Molekül Cyan vertreten ist. Er hat diese Basis Melanilin genannt.

Die Reaction erklärt sich leicht durch folgende Gleichung:

$$2(C_{12}H_7N) + C_2N, Cl = ClH, \underbrace{C_{24}H_{13}(C_2N)N_2}_{\text{Melanilin.}}$$

Ferner fanden Cloëz und Cannizzaro, dass, wenn man zu vollkommen wasserfreiem Aether ein Gemisch von Ammoniak und Chlorcyan (beide gut getrocknet) bringt, zwei verschiedene Produkte erhalten werden, nämlich

Salmiak, welcher sich absetzt, und Cyanamid, welches in dem Aether gelöst bleibt; der Aether kann durch Destillation entfernt werden.

Die Bildung dieser Produkte erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$2NH_3 + C_2N, Cl = ClH, NH_3 + \underset{\text{Cyanamid.}}{NH_2(C_2N)}$$

Es war nun interessant, zu untersuchen, ob das Ammoniak eine Ausnahme von den gepaarten ammoniakalischen Basen erleide, oder ob nur das Anilin hier ein abweichendes Verhalten zeige. Um hierüber zu entscheiden, haben wir die Untersuchungen vorgenommen, deren Resultate wir jetzt in der Kürze mittheilen.

Leitet man reines und gut getrocknetes Chlorcyangas in eine wasserfreie ätherische Lösung von Anilin, und kühlt das Gefäss durch gestossenes Eis ab, so bildet sich bald ein krystallinischer Niederschlag, der sich allmählich vermehrt, und aus vollkommen reinem Hydrochlorat des Anilins besteht. Wird die durch Filtriren von Krystallen befreite ätherische Lösung im Wasserbade der Destillation unterworfen, so entweicht der Aether vollkommen und es bleibt eine zähe, beim Erkalten fest werdende Masse zurück. Dieselbe ist röthlich gefärbt und besitzt das Ansehen des Colophoniums, welchem sie hinsichtlich der Zerreiblichkeit, dem muschligen Bruch und der Durchsichtigkeit gleicht. In der Wärme wird sie unter Bildung verschiedener Produkte vollständig zersetzt; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Setzt man zu der ätherischen oder alkoholischen Lösung Wasser, so bildet sich sogleich eine zähe Masse, die sich allmählich in ein krystallinisches Produkt umwandelt. Dies ist Anilinharnstoff.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,420 Grm. Substanz gaben 0,198 Grm. Wasser und 1,092 Grm. Kohlensäure.

II. 0,461 Grm. Substanz gaben 0,215 Grm. Wasser und 1,234 Grm. Kohlensäure.

III. 0,516 Grm. Substanz gaben 106 C.-C. Stickstoff (bei 14° C. und 761 Mm. Druck).

Dem entsprechen in Procenten:

	I.	II.	III.	Berechnet.		
Kohlenstoff	70,91	71,13	—	C_{14}	84	71,18
Wasserstoff	5,23	5,17	—	H_6	6	5,08
Stickstoff	—	—	24,15	N_2	28	23,74
					118	100,00

Das Anilin verhält sich also unter diesen Umständen vollkommen wie Ammoniak. In der That hat man

$$2(C_{12}H_7N) + C_2N, Cl = ClH, C_{12}H_7N + \underbrace{C_{12}H_6N(C_2N)}_{\text{Cyananilid.}}$$

Bringt man das Hydrochlorat des Anilin und in Alkohol gelöstes Cyananilid nach gleichen Aequivalenten zusammen und erhitzt das Gemisch einige Zeit im Wasserbade, so erhält man ein krystallinisches Produkt, aus welchem Ammoniak keinen flüssigen, wohl aber einen festen Körper ausscheidet, welcher alle Eigenschaften des Melanilin besitzt. Das Melanilin muss also aus einer gepaarten Verbindung von Anilin mit Cyananilid betrachtet werden, welche sich immer bildet, wenn die Temperatur während der Reaction steigt.

Das Toluidin und das Naphtalidam liefern ganz ähnliche Resultate, wie das Anilin.

Aethylanilin giebt, auf gleiche Weise behandelt, das Hydrochlorat des Aethylanilin und eine klare Flüssigkeit, die ohne Zersetzung flüchtig ist, bei 271⁰ siedet und deren Zusammensetzung ausgedrückt wird durch die Formel:

$$C_{18}H_{10}N_2 = C_{16}H_{10}N(C_2N).$$

Diese Verbindung ist demnach als Cyanäthylanilid zu betrachten; sie verhält sich wie eine schwache Basis, ihr Hydrochlorat giebt mit Platinchlorid eine in grossen orangerothen Prismen krystallisirende schöne Verbindung.

Methylanilin und Amylanilin verhalten sich ganz ähnlich.

Die Derivate des Ammoniaks, in denen zwei Aequivalente Wasserstoff durch zwei Aequivalente einer binären Gruppe Aethyl, Methyl, Phenyl vertreten sind, unterscheiden sich also von denjenigen, in welchen nur *ein* Aequivalent vertreten ist, wesentlich dadurch, dass die Cyanverbindungen derselben ohne Zersetzung flüchtig sind.

Es war von Wichtigkeit, von diesem Gesichtspunkte aus auch die Wurtz'schen und Hofmann'schen Verbindungen zu untersuchen, die dem Ammoniak noch näher stehen als das Anilin.

Wir haben sechs Verbindungen der Prüfung unterworfen, nämlich einerseits das Methyliak, Aethyliak und Amyliak, die Verbindungen gaben, welche denjenigen entsprachen, welche Ammoniak und Anilin lieferten, und andererseits das Diäthyliak, Methyläthyliak und Diamyliak, welche sich wie Aethylanilin verhielten.

Diese Körper sind schwache Basen und können mit concentrirten Säuren Verbindungen eingehen, welche durch einen Ueberschuss von Wasser zersetzt werden.

Aus den angeführten Thatsachen geht hervor, dass das Ammoniak und die Basen, die aus demselben entstehen, wenn der Wasserstoff durch verschiedene binäre Gruppen (Methyl, Aethyl, Amyl etc.) vertreten wird, unter Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan eine Reaction geben, welche durch folgende allgemeine Formel ausgedrückt wird:

$$2(C_mH_nN) + C_2NCl = ClH, C_mH_nN + C_{m+2}H_{n-1}N_2.$$

Man hat demnach:

$$2(C_2H_5N) + C_2N, Cl = ClH, C_2H_5N + \underset{\text{Cyanmethylamid.}}{C_4H_4N_2}$$

$$2(C_4H_7N) + C_2N, Cl = ClH, C_4H_7N + \underset{\text{Cyanäthylamid.}}{C_6H_6N_2}$$

$$2(C_{10}H_{13}N) + C_2N, Cl = ClH, C_{10}H_{13}N + \underset{\text{Cyanamylamid.}}{C_{12}H_{12}N_2}$$

$$2\left\{\begin{matrix}C_4H_6N\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + C_2N, Cl = ClH, \left\{\begin{matrix}C_4H_6N\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + \underset{\text{Cyandiäthylamid.}}{C_{10}H_{10}N_2}$$

In der Wärme erleiden das Cyanmethylamid, das Cyanäthylamid und das Cyanamylamid Zersetzungen, die wir in der Kürze an dem Cyanäthylamid verfolgen wollen; bei den homologen Verbindungen ist der Vorgang ganz ähnlich.

Destillirt man Cyanäthylamid vorsichtig im Oelbade, so tritt nahe bei 180° eine sehr lebhafte Zersetzung ein; es geht eine ziemliche Menge einer farblosen, sehr klaren

Flüssigkeit von eigenthümlichem Cyangeruch über, während in der Retorte eine klebrige, bernsteinfarbige Substanz zurückbleibt, welche beim Erkalten vollkommen fest wird und bei 300⁰ ohne Zersetzung destillirt werden kann.

Das flüchtige Produkt und die feste Substanz scheinen sich in fast gleichen Verhältnissen zu bilden.

Die letztere ist eine schwache Base und giebt mit Salzsäure eine krystallisirbare Verbindung; dieselbe bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches sich in Wasser kaum, in Alkohol aber, besonders beim Erwärmen, leicht löst, und sich beim Erkalten oder Verdunsten der Lösung in gelben, in's Orange geneigten Nadeln ausscheidet.

Zufolge der Analyse des Hydrochlorats und des Platinsalzes gestaltet sich die Formel der festen Substanz:

$$C_8H_8N_4.$$

Das flüssige Produkt siedet regelmässig bei 190⁰ ohne sich zu zersetzen; es scheint aber nicht fähig zu sein, mit Säuren bestimmte Verbindungen einzugehen, sondern zersetzt sich unter Einfluss sowohl der Säuren als auch der alkalischen Basen in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthyliak.

Die Analyse der Flüssigkeit und die Bestimmung der Dampfdichte führte zu der Formel:

$$C_{10}H_{10}N_2 = 4 \text{ Vol. Dampf.}$$

Die Zersetzung dieser Substanz mittels Kalihydrat wird ausgedrückt durch die Gleichung:

$$C_{10}H_{10}N_2 + 2KO + 4HO = 2(CO_2, KO) + NH_3 + \underset{\text{Diäthyliak.}}{C_4H_6(C_4H_5)N}$$

Die Verbindung $C_{10}H_{10}N_2 = C_8H_{10}N, (C_2N)$ würde das Cyandiäthylamid sein.

In der That haben wir, indem wir einen Strom von gasförmigem Chlorcyan in eine Lösung von Diäthyliak in wasserfreien Aether bis zur Sättigung leiteten, eine Verbindung erhalten, die in ihren Eigenschaften mit der vorhergehenden übereinstimmte.

Das Methyläthyliak verhielt sich dem Diäthyliak analog und gab ein Produkt, das sich bei 175 bis 176⁰ ohne Zersetzung verflüchtigte.

Die Zersetzung des Cyanäthylamid in die erwähnten zwei Produkte erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$3(C_6H_6N_2) = C_8H_8N_4 + C_{10}H_{10}N_2.$$

Die Versuche, die wir mit Thialdin, Furfurin und anderen sauerstoffhaltigen Basen ausgeführt haben, zeigten uns, dass sich das Chlorcyan gegen dieselben eben so wie gegen die ammoniakalischen Basen verhält.

Zum Schluss geben wir noch eine sehr einfache Methode zur Darstellung des Chlorcyans an. Man bringt in eine Flasche, die etwa 6 Liter fasst, 100 Grm. Cyanquecksilber mit 4 Liter Wasser, die man bei 0° mit Chlor sättigt. Es bildet sich eine ziemlich bedeutende Menge von Chlorhydrat, welches binnen 24 Stunden vollständig auf das Cyanür reagirt und es in Quecksilberchlorür und Chlorcyan verwandelt, welches letztere gelöst bleibt. Bringt man die mit Chlorcyan gesättigte Flüssigkeit in einen Ballon, und erhitzt denselben mit zwei oder drei Kohlen, so entweicht das Gas, dem in der Regel noch eine kleine Menge Chlor beigemischt ist; von demselben wird es befreit, indem man es über Kupferdrehspähne streichen lässt, welche das Chlor bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen absorbiren, ohne das Chlorcyangas zu verändern; das letztere leitet man sogleich über Chlorcalcium, um es vollständig zu trocknen.

XII.
Ueber die Amide.

Von

Gerhardt und **L. Chiozza.**

(Compt. rend. XXXVIII, p. 457.)

In einer früheren Mittheilung*) haben wir gezeigt, dass die Amide der einbasischen Säuren durch doppelte

*) Dies. Journ. LX, 144.

Zersetzung ein oder zwei Atome Wasserstoff gegen sauerstoffhaltige Gruppen, Benzoyl, Cumyl, Salicyl etc. austauschen und somit neue Amide bilden können, die wir secundäre und tertiäre genannt haben. Diese Benennungen sollen daran erinnern, dass die Körper, welche sie bezeichnen, ein Molekül Ammoniak, NH_3, repräsentiren, in welchem 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch organische Radicale ersetzt sind; eben so haben wir die schon bekannten Amide, in welchen nur 1 Atom Wasserstoff auf ähnliche Weise vertreten ist, primäre genannt. Die Methode, durch welche wir alle diese Amide erhalten, scheint uns hinlänglich zu beweisen, dass sie eben so wie die Alkalien, deren Bildungsweise ganz dieselbe ist, Derivate des Typus Ammoniak sind. Die Amide verhalten sich offenbar zu den Alkalien, wie die sauren Oxyde zu den basischen. Nach Lavoisier's Nomenclatur müssen die Amide und Alkalien zu den Azotüren (*azotures*) gezählt werden. Das Aethylamin repräsentirt das Azotür des Aethyls und Wasserstoffs, das Benzamid das des Benzoyls und Wasserstoffs.

Um die Beweise für diese Theorie zu vervollständigen, mussten wir noch einige Versuche mit den Amiden der zweibasischen Säuren ausführen, welche unter den Namen der *Diamide*, *Imide* und *Amidsäuren* bekannt sind; auf diese beziehen sich folgende Mittheilungen.

Die zweibasichen Säuren, Oxalsäure, Kohlensäure, Bernsteinsäure etc. sind, wie wir schon anderwärts angegeben haben, dadurch charakterisirt, dass sie untheilbare organische Gruppen enthalten, welche nicht 1 Atom sondern 2 Atomen Wasserstoff äquivalent sind. Das Succinyl $C_4H_4O_2$ z. B. ersetzt immer 2 Atome Wasserstoff H_2.

Wenn demnach die wasserhaltige Bernsteinsäure aus 2 Molekülen Wasser hervorgeht, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch Succinyl vertreten sind; wenn ferner das Succinylchlorür, das wir kürzlich beschrieben haben*), aus 2 Molekülen Salzsäure hervorgeht, in welchem 2 Atom

*) Dies. Journ. LIX, p. 449.

Wasserstoff durch dasselbe Radikal vertreten sind, so sieht man, dass nach derselben Theorie das Succinamid 2 Moleküle Ammoniak repräsentirt, in welchem eine ähnliche Vertretung stattfindet.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} \qquad N_2\left\{\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H_4 \end{matrix}\right.$$

Wasserhaltige Bernsteinsäure. Succinylchlorür. Succinamid.

Eben so, wie sich nun die zwei Typusmoleküle H_4O_2, von welchen die wasserfreie Bernsteinsäure derivirt, in der Wärme in ein Molekül Wasser und ein Molekül wasserfreie Bernsteinsäure spalten, eben so spalten sich die zwei Typusmoleküle N_2H_6, von welchen das Succinamid derivirt, in der Wärme in ein Molekül Ammoniak und ein Molekül Succinimid. Dies beweist der Versuch. Die Imide verhalten sich also zu den Diamiden, wie die wasserfreien Säuren zu den wasserhaltigen, sie repräsentiren offenbar die secundären Amide. Man hat in der That:

$$\left.C_4H_4O_2\right\} O_2 \qquad N\left\{\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right.$$

Wasserfreie Bernsteinsäure. Succinimid.

Was nun die Amidsäuren betrifft, so ist es leicht, ihre Ableitung zu erkennen, wenn man die Art und Weise ihrer Bildung und Umwandlung betrachtet; die Imide bilden Amidsäuren, indem sie beim Kochen mit einer schwach alkalischen Flüssigkeit die Elemente von Wasser fixiren; die Amidsäuren regeneriren die Imide, indem sie unter der Einwirkung der Wärme die Elemente von Wasser verlieren. Dies sind offenbar Charaktere, welche den Derivaten des Ammoniumoxydhydrats ($NH_3 + H_2O$) angehören. Die Succinaminsäure repräsentirt also das Hydrat eines Ammoniums, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch ein Aequivalent Succinyl verteten sind.

$$\left.\begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} N(C_4H_5)_4 \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} N(C_4H_4O_2)H_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Hydrat des Ammoniums. Hydr. des Teträthylammoniums. Succinaminsäure.

Unter diesen Voraussetzungen wird man sich über die Constitution der neuen Verbindungen, die wir jetzt anführen wollen, leicht klar werden. Sie sind theils durch doppelte Zersetzung eines negativen Chlorürs und eines

primären oder secundären Amids erhalten worden, theils durch doppelte Zersetzung zweier primären Amide, deren äquivalente Mengen zusammen erhitzt wurden. Diese letzte Methode ist neu und scheint uns zur Darstellung einer sehr grossen Zahl von Amiden geeignet.

Unter den Verbindungen, die wir jetzt beschreiben wollen, wird man ohne Unterschied sowohl Amide, die den einbasischen Säuren, als auch Amide, die den zweibasischen Säuren entsprechen, finden. Da nun die übliche Nomenclatur zu schwerfällig ist, um auf so complicirt zusammengesetzte Substanzen angewendet zu werden, und dieselbe ausserdem den in der Mineralchemie beobachteten Regeln nicht conform ist, so ziehen wir es vor, für alle diese Amide ihren eigentlichen Namen *Azotüre* oder *Diazotüre*, je nachdem sie von ein oder zwei Molekülen Ammoniak (Azotüre des Wasserstoffs) abzuleiten sind, wiedereinzuführen.

Azotür des Succinyl und Sulfophenyl:

$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_2\\C_6H_8SO_2\end{matrix}\right\} = C_{10}H_9NSO_4$$

ist eine in schönen, bisweilen 2 bis 3 Centimeter langen Nadeln krystallisirende Substanz, die in kaltem Alkohol wenig löslich ist. Sie repräsentirt ein tertiäres Amid, obgleich sie nur zwei organische Gruppen enthält; da das Succinyl, wie schon gesagt wurde, 2 Atomen Wasserstoff äquivalent ist.

Der Unterschied dieses Amids und der secundären Amide, welche zwei einatomige Radikale enthalten, besteht darin, dass sich die secundären Amide leicht in Ammoniak lösen, während sich das Azotür des Succinyl und Sulfophenyl nur langsam *unter Aufnahme der Elemente von Wasser* löst, so dass also das entsprechende amidsaure Ammoniumsalz gebildet wird.

$$\left.\begin{matrix}N(C_4H_4O_2)(C_6H_5SO_2)H\\NH_4\end{matrix}\right\} O = C_{10}H_{14}N_2SO_5$$

Dieses Salz krystallisirt in Nadeln, die sehr leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löslich sind.

Die tertiären Amide, welche Silber enthalten, wie das Azotür des Benzoyls, Sulfophenyls und Silbers, das wir

früher beschrieben haben, oder das damit homologe *Azotür des Benzoyls, Sulfophenyls* und *Silbers*,

$$N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5SO_2\\Ag\end{matrix}\right\}=C_{13}H_{10}AgNSO_3,$$

welches wir ebenfalls erhalten haben, lösen sich ebenfalls in Ammoniak, aber ohne die Elemente von Wasser aufzunehmen. Es bilden sich wirkliche Diamide. So haben wir das *Diazotür des Benzoyls, Sulfophenyls, Silbers* und *Wasserstoffs*

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5SO_2\\Ag\\H_3\end{matrix}\right\}=C_{13}H_{13}AgN_2SO_3$$

erhalten, welches in sehr schönen, dem monoklinoëdrischen System angehörigen Prismen krystallisirt; dieselben sind wenig löslich in Wasser, sehr löslich in Ammoniak.

Eben so haben wir das *Diazotür* des *Cumyls*, *Sulfophenyls, Silbers* und *Wasserstoffs* dargestellt,

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_6\,H_5\,SO_2\\Ag\\H_3\end{matrix}\right\}=C_{16}H_{19}AgN_2SO_3.$$

Dasselbe krystallisirt in glänzenden, perlmutterähnlichen, fächerartig gruppirten Nadeln.

Endlich ist uns die Darstellung von Diamiden gelungen, in welchen aller Wasserstoff des Typus durch organische Gruppen ersetzt ist. Hierher gehören das *Diazotür des Succinyls* oder das *Trisuccinamid*,

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_2\\C_4H_4O_2\\C_4H_4O_2\end{matrix}\right\}=C_{12}H_{12}N_2O_6,$$

welches in kleinen triangulären, bei ungefähr 83° schmelzbaren Blättern krystallisirt, die sich wenig in Aether, leicht in Alkohol lösen. In gleicher Weise haben wir das *Diazotür* des *Succinyls, Benzoyls* und *Sulfophenyls* erhalten, welches in kleinen, über 100° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_2\\C_7H_5O\\C_7H_5O\\C_6H_5SO_2\\C_6H_5SO_2\end{matrix}\right\}=C_{30}H_{24}N_2S_2O_8.$$

Dies ist sicher das complicirteste der bis jetzt bekannten Amide und die Existenz desselben scheint in evidenter Weise für unsere Ansicht über die Constitution der Amide zu sprechen.

Wir beschränken hierauf die Aufzählung der neuen von uns dargestellten Verbindungen; in der That würden wir nur einige Variationen, in welchen andere Radikale den Wasserstoff des Typus Ammoniak vertreten, anführen können, Variationen, deren Zahl mit Hülfe unserer Methode leicht vermehrt werden kann.

In einer nächsten Mittheilung werden wir uns über die Amidsäuren insbesondere verbreiten, so wie auch über die Hydramide, welche aus den Aldehyden unter Einwirkung des Ammoniaks entstehen.

XIII.

Ueber das brenzweinsaure Ammoniak und dessen Veränderung beim Erhitzen.

Von

A. E. Arppe.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 228.)

Bisher ist nur das saure brenzweinsaure Ammoniak bekannt gewesen, welches selbst beim freiwilligen Verdampfen stark ammoniakalischer Lösungen sich bildet. Es existirt aber auch das neutrale Ammoniaksalz und dieses erhält man durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Lösung der Säure, bis die Bildung des sauren Salzes begonnen; dann scheidet man durch Zusatz von alkoholischer Ammoniaklösung das saure Salz vollends aus und leitet wieder Ammoniakgas zu, bis die Lösung fast klar erscheint. Dann giesst man dieselbe in ein anderes Gefäss und sättigt mit Ammoniakgas vollständig, wobei das Salz sich ausscheidet.

Das mit Alkohol gewaschene Salz besteht aus mikroskopischen Prismen, ist leicht löslich in Wasser und wird von kochendem Alkohol unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Schon bei gelinder Wärme riecht es nach Ammoniak, bei 90—100° verwandelt es sich in das zweifachsaure Salz und kann dann bis 140° ohne Aenderung erhitzt werden. Es besteht aus $N\dot{H}_4C_5H_3O_3$.

Wird das zweifach-brenzweinsaure Ammoniak bei allmählich gesteigerter Hitze der trocknen Destillation unterworfen, so schmilzt es ein wenig über 140° zu einem zähen Syrup und giebt Ammoniak ab; es färbt sich dunkler, wirft Blasen und fliesst bei 150° wieder ruhig. Erst bei 260° kommt die Masse ins Kochen und bei 295° geht die Zersetzung rasch von Statten; in der Retorte bleibt ein glänzender pechschwarzer, nach Ammoniak riechender Rückstand.

Das Destillat besteht anfangs aus ammoniakalischem Wasser mit einem krystallisirenden Stoff, dann aus einer alkalischen, nachher sauren Flüssigkeit, die bei 0° erstarrt, und zuletzt bildet sich ein neutrales Oel, schon im Retortenhals fest werdend. Die krystallisirende Substanz ist von Anfang bis zu Ende der Operation dieselbe und man braucht deshalb die Vorlage nicht zu wechseln. Sie ist

Bipyrotartramid, noch unrein, aber leicht zu reinigen, wenn man sie einige Male aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure trocknet. Das gereinigte Amid ist farb- und geruchlos, schmeckt kühlend schwach bitter und sauer, reagirt sauer, schmilzt bei + 66° und hinterlässt auf dem Papier einen bleibenden Fettfleck. Es verdampft schon auf dem Wasserbade, kocht aber erst bei +280°, der Kochpunkt steigt und bei 300° verfliegt es rasch, indem es kohligen Rückstand lässt. Bei vorsichtiger Destillation sublimirt es sich in dünnen glänzenden Blättern, wie Naphthalin, aus Lösungen in Aether, Alkohol und Wasser krystallisirt es in glänzenden Nadeln; die Krystalle aus der wässrigen Lösung gehören zum rhombischen System, sie sind wasserfrei.

Auch von Säuren und Alkalien wird die Verbindung gelöst, wird aber durch kochendes Alkali in zweifach-brenzweinsaures Alkali und Ammoniak zersetzt.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd und Natronkalk gab folgende analytische Resultate für die procentige Zusammensetzung:

				Berechnet nach:	
C	52,96	52,91	—	53,10	C_{10}
H	6,17	6,17	6,16	6,19	H_7
N	—	12,60	—	12,39	N
O	28,27	28,32	—	28,32	O_4

Es entsteht also, indem das zweifach-saure Salz 4 At. Wasser verliert, $N\dot{H}_4C_5H_3O_3 + \dot{H}C_5H_3O_3 - 4\dot{H} = C_{10}H_7NO_4$, und ist in der Bildungsweise und einigen Eigenschaften dem Bisuccinamid ähnlich. Wie dieses vereinigt es sich auch mit Bleioxyd zu einer Art basischen Verbindung, welche in Wasser gelöst auf seltsame Weise das Papier schleimig und gallertartig, beim Trocknen dann hornartig und wie Zunder verbrennlich macht. Die gummiähnliche Bleiverbindung zersetzt sich schon bei 100° etwas, auch durch Wasser und besteht in 100 Th. aus:

	Berechn.	Gefund.
2 At. Bipyrotartramid	27,24	27,30
5 „ Bleioxyd	67,33	67,23
5 „ Wasser	5,43	5,47

Mit Silberoxyd konnte der Verf. keine Verbindung des Amids erhalten.

Wenn die Destillation des brenzweinsauren Ammoniaks in einem Strome Ammoniakgas ausgeführt wird, so wird dadurch nichts gewonnen weder an Menge noch an Reinheit des Produkts. Am zweckmässigsten ist es, die Destillation bei möglichst niedriger Temperatur zu bewerkstelligen, dann dauert sie zwar lange, aber man erhält dabei nicht nur grössere Ausbeute, sondern auch ein schneeweisses Destillat, welches keine Zeit zur Reinigung in Anspruch nimmt. Als 32,5 Grm. des Ammoniaksalzes bei 150° destillirt wurden, dauerte die Operation 36 Stunden

und lieferte 22 Grm. Destillat, aus der Retorte wurden mit Wasser noch 2,06 Grm. braungefärbtes Präparat ausgespült und der kohlige Rückstand betrug nur 0,4 Grm. Die Ausbeute hätte sein sollen 24,64 Grm., sie war 24,06.

XIV.
Ueber die aus der Nitroweinsäure entstehenden Verbindungen.

Von

V. Dessaignes.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 44.)

Ich habe eine neue Säure beschrieben, welche bei freiwilliger Zersetzung der Nitroweinsäure in Wasser entsteht. Diese Säure, die ich *Tartronsäure* (*acide tartronique*) nennen will, und deren Formel $C_6H_8O_{10}$ ist, schmilzt bei 160° und entwickelt eine grosse Menge Kohlensäure, während sich zugleich ein eigenthümlicher Geruch verbreitet. Steigert man die Temperatur bis 180° und erhält dieselbe bis fast kein Gas mehr entweicht, so bleibt in der Retorte eine schwach gefärbte, klebrige Masse zurück, die nach zwei oder drei Tagen fest und brüchig wird. Ich habe sie zerrieben, mit heissem Wasser gewaschen und schnell zwischen Papier und dann in der Leere getrocknet. Sie bildet dann ein weisses, fast geschmackloses Pulver, das in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser sehr wenig löslich ist; es schmilzt bei 180° ohne Wasser zu verlieren. Ich löste es in heisser Kalilösung auf, bis dieselbe neutralisirt war; es bildet sich so ein Kalisalz; dasselbe fällt kein Metallsalz, ausgenommen salpetersaures Silber. Der Niederschlag, welcher flockig ist, krystallisirt sogleich freiwillig. Er löst sich in heissem Wasser. Erhitzt man zu stark oder zu lange, so wird die Flüssigkeit durch reducirtes Silber geschwärzt; filtrirt man aber und lässt die

etwas verdünnte Lösung langsam erkalten, so erhält man grosse, durchsichtige, glänzende, farblose oder ein wenig grau gefärbte Krystalle. Dieses Salz wurde in der Leere getrocknet und gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome folgende Zahlen:

I. 0,6505 Grm. gaben 0,303 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.

II. 0,645 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,362 Grm. Silber.

III. 0,345 Grm. hinterliessen 0,193 Grm. Silber.

	I.	II.	III.	Berechnet.	
C	12,70	—	—	C_4	12,50
H	2,20	—	—	H_8	2,08
O	—	—	—	O_7	29,17
Ag	—	56,12	55,94	Ag	56,25
					100,00

Dieses Salz ist wasserhaltig und seine Formel ist $C_4H_6O_5, AgO, H_2O$. In der That wird es bei 100° trübe, etwas röthlich und verliert 4,79 p. C. Wasser; die Rechnung verlangt 4,68. Dasselbe entwässerte Salz wurde analysirt. 0,495 Grm. gaben 0,240 Grm. Kohlensäure und 0,083 Grm. Wasser oder 13,22 p. C. Kohlenstoff und 1,86 p. C. Wasserstoff. Die Rechnung verlangt 13,11 p. C. Kohlenstoff und 1,64 p. C. Wasserstoff.

Die im Silbersalze enthaltene Säure wurde durch Salzsäure isolirt und die filtrirte Flüssigkeit in der Leere verdunstet; ich erhielt eine Masse platter Krystalle, deren Oberfläche eine krystallinische Tafel bildete, welche durch bisweilen gekrümmte Streifen bezeichnet war. Diese Säure wurde in der Leere getrocknet und analysirt.

0,318 Grm. gaben 0,369 Grm. Kohlensäure und 0,151 Grm. Wasser.

Gefunden.		Berechnet.	
C	31,64	C_4	31,58
H	5,27	H_8	5,26
		O_6	63,16
			100,00

Diese Säure hat also die Zusammensetzung der Glycollsäure, die man aus dem Leimzucker erhält; ich glaube sogar, dass sie ganz identisch mit dieser ist. Die Glycollsäure, so wie sie Strecker erhalten hat, krystallisirt

nicht, allein ohne Zweifel ist diese unrein. Ich hatte mir von meiner Arbeit über den Leimzucker, die ich in Folge der Bekanntmachungen in Deutschland unterbrechen musste, einige Gramme dieser Säure zurückbehalten. Ich neutralisirte und fällte sie durch salpetersaures Silber. Der Niederschlag, welcher flockig war, krystallisirte allmählich. Ich löste ihn in heissem Wasser und liess das Ganze bei gelinder Wärme digeriren. Die Flüssigkeit schwärzte sich, indem ziemlich viel Silber reducirt wurde; sie wurde heiss filtrirt und setzte schöne, farblose und glänzende Krystalle ab, die hinsichtlich der Form denen glichen, deren Zusammensetzung oben angegeben worden ist. Diese Krystalle, in der Leere getrocknet und geglüht, hinterliessen 56,03 p. C. Silber. Ueberdies wurde die Säure durch Salzsäure isolirt, sie krystallisirt in der Leere sehr gut und gleicht vollkommen der aus der Tartronsäure erhaltenen Säure, und besitzt dieselbe Zusammensetzung.

0,3085 Grm. der in der Leere getrockneten Substanz gaben 0,358 Grm. Kohlensäure und 0,152 Grm. Wasser oder 31,56 p. C. Kohlenstoff und 5,45 p. C. Wasserstoff. Die Rechnung verlangt 31,58 Kohlenstoff und 5,26 Wasserstoff. Die reine Glycollsäure krystallisirt also in der Leere sehr gut, aber sie ist zerfliesslich.

Die bei der trocknen Destillation der Tartronsäure sich bildende unlösliche Substanz verhält sich wahrscheinlich zur Glycollsäure, wie das Lactid zur Milchsäure; sie ist, wenn sie gut gewaschen ist, geschmacklos, nimmt aber beim Trocknen einen schwach sauren Geschmack an, was ich einer theilweisen Hydratation zuschreibe. Es war mir nicht möglich, diese Verbindung vollkommen wasserfrei zu erhalten, selbst wenn ich sie bei 180° schmolz; und die Analysen, die ich ausführte, stimmen zwar unter sich, entsprechen aber der Formel $C_4H_4O_4$, die ich dieser Verbinbindung zuschreibe, nicht vollkommen.

Ich habe erhalten:

	I.	II.	Berechnet.	
C	40,40	40,39	C_4	41,38
H	3,77	3,80	H_4	3,45
O	—	—	O_4	55,17
				100,00

Diese Substanz, die man Glycollid nennen kann, verbindet sich vollständig mit Wasser, wenn sie sehr lange Zeit mit kochendem Wasser behandelt wird. Man erhält so eine unkrystallisirbare Säure, welche durch ein Alkali neutralisirt und mit salpetersaurem Silber gefällt, Krystalle von glycollsaurem Silber giebt. In der That, diese Krystalle, welche gewaschen, in der Leere getrocknet und geglüht wurden, gaben 56,18 p. C. Silber, ausserdem lieferten sie beim Zersetzen mit Salzsäure eine krystallisirbare Säure, welche in jeder Beziehung der Glycollsäure glich.

Ich habe auch das Glycollamid erhalten, welches nicht Leimzucker ist, aber vollkommen gleiche Zusammensetzung hat, eben so wie das Lactamid mit Alanin isomer ist. Erhitzt man trocknes zweifach-tartronsaures Ammoniak im Oelbade, so schmilzt es ungefähr bei 150° und entwickelt, indem es sich aufbläht, eine grosse Menge Kohlensäure. Nach einiger Zeit verlangsamt sich die Gasentwicklung sehr. Unterbricht man jetzt die Operation, so erhält man einen dicken, farblosen, deliquescirenden Syrup, welcher ein Ammoniaksalz wahrscheinlich der Glycollsäure ist. Fährt man ein oder zwei Stunden fort zu erhitzen, so überkleidet sich der Retortenhals mit Krystallen von kohlensaurem Ammoniak; der Rückstand gesteht jetzt beim Erkalten zu einer ein wenig gebräunten krystallinischen Masse. Durch wiederholtes Umkrystallisiren habe ich aus dieser Masse schöne farblose Krystalle eines in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber schwer löslichen Körpers erhalten, die einen faden, schwach süssen Geschmack besassen. Dieses Salz efflorescirt oft und bildet dann die das Ammoniaksalz charakterisirenden Verzweigungen. Die Lösung desselben wird weder von Chlorplatin noch von irgend einem andern Metallsalz gefällt. Gegen Reagenspapier verhält es sich schwach sauer. Mit Kali in der Kälte behandelt verbreitet es einen schwach laugenartigen Geruch; beim Erhitzen aber entweicht Ammoniak in reichlicher Menge. Das Glycollamid bildet sich auch beim Lösen des Glycollid in Ammoniak in der Wärme.

I. 0,5275 des mittelst zweifach-weinsauren Ammoniaks

dargestellten Glycollamids wurden in der Leere getrocknet und gaben 0,623 Grm. Kohlensäure und 0,328 Grm. Wasser.

0,406 Grm. derselben Substanz gaben nach Peligot's Methode 0,074 Grm. Stickstoff.

II. 0,575 Grm. Glycollamid, welches aus Glycollid und Ammoniak erhalten war, gaben 0,673 Grm. Kohlensäure und 0,348 Grm. Wasser.

0,350 Grm. derselben Substanz gaben 0,0646 Grm. Stickstoff.

	I.	II.	Berechnet.	
C	32,21	32,00	C_4	32,00
H	6,91	6,72	H_{10}	6,66
N	18,09	18,47	N_2	18,66
O	—	—	O_4	42,68
				100,00

Ich kochte das Glycollamid mit Kalilösung, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden war. Die Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure neutralisirt und mit salpetersaurem Silber gefällt. So habe ich schöne Krystalle von glycollsaurem Silber erhalten, welche beim Glühen 58,26 p.C. Silber liessen. Aus diesem Silbersalze habe ich in gleicher Weise Glycollsäure in Krystallen erhalten.

Wahrscheinlich ist Cloëz's Homolactin (*acide homolactique*) unreine Glycollsäure. Ich habe ein Mal das glycollsaure Silbersalz in biegsamen Blättern erhalten, ähnlich denen des Homolactats des Silbers; dieselben wurden jedoch beim Waschen trübe und es bildete sich wasserhaltiges glycollsaures Silber in körnigen Krystallen.

Die Bildung der beschriebenen Körper ist durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$\underset{\text{Tartronsäure.}}{C_6H_8O_{10}} = \underset{\text{Glycollid.}}{C_4H_4O_4} + C_2O_4 + H_4O_2$$

$$\underset{\text{Glycollid.}}{C_4H_4O_4} + KO, H_2O = \underset{\text{Glycolls. Kali.}}{C_4H_6O_5, KO}$$

$$\underset{\text{Zweif.-tartrons. Ammon.}}{C_8H_8O_{10}, N_2H_6} = \underset{\text{Glycollamid.}}{C_4H_{10}N_2O_4} + C_2O_4 + H_4O_2$$

$$\underset{\text{Glycollid.}}{C_4H_4O_4} + N_2H_6 = \underset{\text{Glycollamid.}}{C_4H_{10}N_2O_4}$$

XV.
Ueber die Krystalle im Bittermandelöl.

[illegible]

J. [illegible]

[illegible] p. [illegible])

Die Krystalle [illegible] verstopften Gefässen aus dem [illegible] ausscheiden, wurden [illegible] 1823 [illegible] und Bontron-Charlard 1830 [illegible] wiewohl keiner dieser Chemiker [illegible] Analyse unterworfen zu haben scheint. [illegible] Pereira in seiner *Mater. med.* 1. Aufl. p. 1105 [illegible] krystallinischer Ausscheidungen aus dem Bittermandelöl untersucht habe, die unter sich [illegible] Benzoësäure verschieden seien. Die Untersuchung [illegible] auf die Prüfung mit Schwefelsäure, Kali [illegible]. Diese Krystalle hatte Pereira von G. Whipple erhalten und dieser überliess auch an den Verf. eine Quantität zehn verschiedener Proben ähnlicher Beschaffenheit, im Betrag von 3 Unzen. Sie waren tief gelb gefärbt und stark mit Bittermandelöl durchtränkt. Nach dem Pressen zwischen Fliesspapier lösten sie sich leicht in heissem Wasser und lieferten nach mehrmaligem Umkrystallisiren reine Benzoësäure, denn sie bestanden bei 100° C. getrocknet aus:

		Berechnet nach:	
C	69,167	C_{14}	69,835
H	5,283	H_6	4,915
O	25,460	O_4	26,232

Das Silbersalz bestätigte diese Analyse, es enthielt 50,533 p. C. Silberoxyd (die Rechnung verlangt 50,654.)

Der Verf. erhielt durch die Güte von Prof. Redwood aus Pereira's Sammlung (jetzt im Besitz der pharmaceut. Gesellschaft) drei kleine Proben jener Ausscheidungen, die mit No. 1, 2 und 3 bezeichnet waren. No. 1 wies sich als blosse Benzoësäure aus, No. 3 war das von Pereira und Letheby untersuchte Specimen. Es bestand aus kleinen citronengelben Nadeln, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure, die sich mit Schwefelsäure rötheten und darin mit einer dunkelgelben Farbe lösten; in Kalilösung in der Kälte unlöslich, entwickelten sie damit beim Erhitzen Ammoniak.

Woher die Krystalle No. 3 stammten, lässt sich nicht ermitteln. Herr Whipple sagte aus, dass er nur ein Mal jenen krystallinischen Absatz in Bittermandelöl beobachtete,

welches über freiem Feuer destillirt war. Der Ammoniak- oder Stickstoffgehalt jener Krystalle lässt sich daher vielleicht aus der Einwirkung von Ammoniak auf das Oel erklären und das Ammoniak entstand durch Ueberhitzung der Bodenwände des Destillationsgefässes aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Fleisches der Mandeln.

XVI.
Verbindungen des Allantoïns mit Oxyden.

Von

Dr. **H. Limpricht.**

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, 94.)

I. *Verbindungen mit Quecksilberoxyd.* A. Kocht man eine Lösung von Allantoïn mit Quecksilberoxyd, so löst sich von letzterem eine gewisse Menge. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat eine amorphe Verbindung aus, die in Wasser und kaltem Weingeist unlöslich, in heissem Wasser ein wenig, in Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure leicht löslich ist. Bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, wobei das Quecksilber in dem kalten Theil der Röhre aufgefangen wurde, lieferte sie folgende Zusammensetzung:

						Berechn. nach $\dot{H}g_5C_{24}H_{15}N_{12}O_{15}$
C	14,28	14,40	14,12			14,51
H	1,65	1,59	1,48			1.51
N	—	—	—			16,93
O	—	—	—			12,09
$\dot{H}g$	54,84	54,19	55,30	55,26	54,57	54,93

B. Dampft man die von der vorigen Verbindung abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade ein, so setzt sich ein durchsichtiger terpenthinartiger Körper daraus ab, der sich in Fäden ziehen lässt, über Schwefelsäure in eine spröde, glasartige Masse sich verwandelt und dann mit Wasser aufquillt und pulvrig wird. Bei 100° schwärzt er sich, bei 60° getrocknet bestand er aus $\dot{H}g_3 + 5.C_8H_5N_4O_5$.

Indem er mit Wasser pulvrig wird, erleidet er eine Zersetzung und es bleibt eine Verbindung zurück, die aus $\dot{H}g_4 + 5.C_8H_5N_4O_5$ besteht und ebenfalls bei 100° sich schwärzt.

Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats von A scheiden sich Krusten aus, die einen geringeren Quecksilbergehalt, als die vorigen Verbindungen besitzen, aber nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten sind.

C. Salpetersaures Quecksilberoxyd bringt auch in sehr verdünnten wässrigen Lösungen des Allantoïns einen vo-

luminösen amorphen Niederschlag hervor, der bei 100° getrocknet folgende Zusammensetzung hat:

					Berechn. nach	
C	11.14	11.35	11.29		C_{16}	11,38
H	1.07	1.03	1.14		H_{10}	1,18
N	—	—	—	12,25	N_8	13,28
O			—		O_{10}	9,48
Hg	65.17	64.66	63.97		$\dot{H}g_5$	64.65

Durch Sublimatlösung wird Allantoïn nicht gefällt. Es zeigt also gegen Sublimat und salpetersaures Quecksilberoxyd dasselbe Verhalten wie Harnstoff. Es könnte also auch Allantoïn quantitativ durch salpetersaures Quecksilberoxyd bestimmt werden, da der obige Niederschlag stets entsteht, ob die Lösungen verdünnt oder concentrirt, kalt oder warm sind. Zugleich ergiebt sich aus diesem Verhalten, dass Liebig's Methode der Harnstoffbestimmung nicht anwendbar ist, wenn der Harn neben Harnstoff auch Allantoïn enthält.

II. *Verbindung mit Kupferoxyd.* Allantoïn löst in der Siedhitze Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe auf und setzt beim Verdunsten grün gefärbte Krytalle ab, die 7,23 und 7,36 p. C. Kupferoxyd enthielten. Dies würde der Zusammensetzung $Cu + 3.C_8H_5N_4O_5$ entsprechen, welche in 100 Th. 8,2 Kupferoxyd verlangt.

III. *Verbindung mit Bleioxyd.* Ist schon von Lassaign beobachtet. Aus der Lösung scheiden sich beim Verdunsten Krystallkrusten ab, die bei 100° getrocknet 52,5 und 52,8 p. C. Bleioxyd enthielten. Die Formel $\dot{P}b_3 + 2.C_8H_5N_4O_5$ verlangt 52,9 p. C. Bleioxyd. Durch Einwirkung der Kohlensäure scheint die Verbindung zersetzt zu werden.

IV. *Zinkoxyd-Allantoïn.* Aus der Lösung krystallisirte zuerst Allontoïn, dann blieb eine syrupsdicke Mutterlauge, die, mit absolutem Alkohol versetzt, einen Niederschlag gab, der bei 100° getrocknet 36,5 p. C. Zinkoxyd enthielt. Die Formel $Zn_2 + C_8H_5N_4O_5$ verlangt 35 p. C. Zinkoxyd.

V. *Kadmiumoxyd-Allantoïn* ist wie die vorige Verbindung sehr leicht löslich und scheidet sich bei Zusatz von Weingeist als ein krystallinisches Pulver aus, welches jedoch nachher sich nicht wieder vollständig in Wasser löst. Es enthielt 28,04 p. C. Kadmiumoxyd, die Formel $\dot{C}dC_8H_5N_4O_5$ verlangt 30 p. C.

Gährung des Allantoïns. Nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, 100) geht Allantoïn mit Hefe versetzt bei 30° in Zersetzung über. Die Lösung wird ammoniakalisch und enthält am vierten Tage kein Allantoïn mehr, sondern Harnstoff und die Ammoniaksalze von Oxalsäure, Kohlensäure und einer unbekannten Säure, die als saurer Syrup erhalten wird und näher untersucht zu werden verdient.

XVII.
Untersuchungen über die Fluorverbindungen.

Von

Fremy.

(*Compt. rend. XXXVIII, 393.*)

(Erster Theil.)

Vor einigen Jahren hat Louyet einige wichtige Beobachtungen über das Fluor, die Fluorwasserstoffsäure und die Fluorverbindungen mitgetheilt. Nach ihm wurde das Fluorquecksilber beim Erhitzen in Röhren von Fluorcalcium durch trocknes Chlor zersetzt, und gab Fluor; die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure, zu deren Darstellung Louyet eine Methode angab, griff das Glas nicht an und überdies musste die von Berzelius bestimmte Aequivalentzahl des Fluor verändert werden.

Diese von Louyet angegebenen Thatsachen einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, ist der Zweck meiner Untersuchungen, deren ersten Theil ich hiermit veröffentliche.

Bei einer solchen Arbeit, deren Schwierigkeiten hinlänglich bekannt sind, konnte ich nicht darauf rechnen, dass mich ein glücklicher Zufall zur Entdeckung des Fluor führen würde; allein ich sah, dass eine gründliche Untersuchung der Fluorüre in jedem Falle von Interesse für die Wissenschaft sein werde; sie musste die Kenntniss einer Reihe noch wenig bekannter Verbindungen vervollständigen, die bereits eine bedeutende Rolle in den geologischen Erscheinungen gespielt haben; sie musste den Weg angeben, der, um zur Entdeckung des Fluors zu gelangen, einzuschlagen war. Dieser Gedanke hat mir während meiner langen Arbeit ununterbrochen vorgeschwebt.

Der erste Theil meines Berichtes bezieht sich auf die Darstellung der reinen und wasserfreien Fluorwasserstoffsäure; ich bereite sie nach einer neuen Methode, indem

ich das Fluorwasserstoff-Fluorkalium in einer Platinretorte der Destillation unterwerfe.

Die so erhaltene wasserfreie Fluorwasserstoffsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, aber durch eine Mischung von Eis und Kochsalz condensirbar; sie bildet dann eine sehr bewegliche Flüssigkeit, die sich, sobald man sie aus der Kältemischung entfernt, sehr schnell verflüchtigt, sehr heftig auf Wasser einwirkt und an der Luft weisse Dämpfe verbreitet, die hinsichtlich der Intensität mit denen des Fluorbors verglichen werden können. Entgegen der Angabe von Louyet greift die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure das Glas heftig an.

Auch habe ich die Fluorwasserstoffsäure erhalten, indem ich in einer Platinröhre mittelst trocknen Wasserstoffgases Fluorblei zersetzte, das ich, um die Einwirkung des reducirten Bleis auf das Platin zu verhüten, auf ein Kohleschiffchen gebracht hatte.

Um alle Irrthümer zu vermeiden, die vor mir bei der Untersuchung unreiner Fluorüre und bei den Versuchen, das Fluor zu isoliren, begangen worden waren, wendete ich bei meinen Untersuchungen durchgängig eine aus krystallisirtem und vollständig reinem Fluorwasserstoff-Fluorkalium bereitete Säure an. Auf diesem Wege habe ich bald neue Fluorüre, bald Fluorüre erhalten, welche Eigenschaften besassen, die von Berzelius nicht angegeben worden sind.

So wird man in meiner Abhandlung eine vollständige Untersuchung der Fluorüre des Zinks, Eisens und Bleis, die ich krystallisirt erhalten habe, finden. Ferner habe ich das Protofluorür des Zinns in sehr bestimmten grossen Prismen, und ebenso Quecksilberbifluorür in deutlichen Krystallen erhalten.

Das Silberfluorür, das man als unkrystallisirbar betrachtete, kann sich aus einer concentrirten Lösung in völlig regelmässigen Krystallen ausscheiden.

In Folgendem gebe ich einige Consequenzen an, die aus meinen Untersuchungen hervorgehen. Alle Fluorüre, die ich analysirt habe, wurden direct durch Vereinigung

der reinen Säure mit wasserfreien oder wasserhaltigen Metalloxyden dargestellt.

Die Fluorwasserstoffsäure reagirt nicht auf alle Oxyde, welche durch Salzsäure angegriffen werden; so ist es mir unmöglich gewesen, Fluorwasserstoffsäure mit Goldsäure und Platinperoxyd zu verbinden. Da sich die Fluorwasserstoffsäure in dieser Hinsicht ganz wie eine Sauerstoffsäure verhält, so musste ich untersuchen, ob sie nicht auch wirklich zu den sauerstoffhaltigen Säuren gehöre. Ich habe diese Versuche, deren Ausführung mit grossen Schwierigkeiten verbunden war, in meiner Abhandlung beschrieben; hier begnüge ich mich mit der Angabe, dass sie die von allen Chemikern angenommene Constitution der Fluorwasserstoffsäure bestätigt haben, und dass sie, wie mir scheint, den Charakter einer strengen Beweisführung an sich tragen, welche bis jetzt noch vermisst wurde. Aus meinen Untersuchungen geht hervor, dass drei Classen von Fluorüren unterschieden werden müssen, und dass einer jeden derselben eine Gesammtheit wichtiger, allgemeiner Eigenschaften entspricht.

Die erste Classe bilden die sauren Fluorüre oder die Fluorwasserstoff-Fluorüre. Dieselben bilden sich mit grosser Leichtigkeit, zersetzen sich in der Wärme und geben, wenn sie wasserfrei sind, neutrale Fluorüre und Fluorwasserstoffsäure; sie können in mehreren Versuchen die Fluorwasserstoffsäure ersetzen. Mittelst des Kalisalzes habe ich eine interessante, neue, organische Verbindung dargestellt, nämlich den Fluorwasserstoffäther. Ich erhalte denselben, indem ich ein Gemisch von Weinschwefelsäure und Fluorwasserstoff-Fluorkalium in einem Platinapparat der Destillation unterwerfe; er ist gasförmig und ist in seinen allgemeinen Eigenschaften der von Dumas und Peligot entdeckten, entsprechenden Verbindung des Holzgeistes ähnlich.

Die zweite Classe bilden die neutralen und wasserhaltigen Fluorüre. Dieselben sind dadurch charakterisirt, dass sie sich sehr leicht in Oxyde und Fluorwasserstoffsäure zersetzen, wenn man ihnen das zu ihrer Constitution gehörende Wasser zu entziehen sucht; sie verhalten sich

in der That wie wirkliche fluorwasserstoffsaure Salze. So entwickelt das zu dieser Classe gehörende Fluorsilber schon beim Trocknen in der Leere Fluorwasserstoffsäure und bildet Silberoxyd. Erhitzt man das wasserhaltige Fluorsilber, so entweicht Fluorwasserstoffsäure und Sauerstoff, und es bleibt ein Rückstand von sehr reinem Silber; es verhält sich also hier wie ein fluorwasserstoffsaures Silberoxyd. Das Quecksilberfluorür, das ebenfalls wasserhaltig ist, zersetzt sich in der Wärme wie das vorige Salz in Fluorwasserstoffsäure, Sauerstoff und Quecksilber.

Die dritte Classe umfasst die wasserfreien Fluorüre. Diese Salze widerstehen der Einwirkung der Wärme und können je nach der Natur des Metalls, das sie enthalten, durch Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf zersetzt werden.

Diese Eintheilung der Fluorüre in drei Classen halte ich für sehr wichtig, und die häufigen und bedeutenden Irrthümer, in die man bei Untersuchung der Florüre verfallen ist, rühren daher, dass man den Unterschied dieser Classen nicht beachtet hat. So glaubte Louyèt das Fluor zu isoliren, indem er Quecksilberfluorür in der Wärme durch Chlor zersetzte. Da dasselbe der zweiten Classe angehört und wasserhaltig ist, so verhält es sich in allen seinen Reactionen wie ein fluorwasserstoffsaures Salz. Das Gas, das Louyet erhielt, war also ein einfaches Gemenge von Sauerstoff und Fluorwasserstoffsäure. Man wird in meiner Abhandlung mehrere Analysen wasserhaltiger und wasserfreier Fluorüre finden, durch die ich das Aequivalent des Fluors bestimmt habe; sie stimmen nicht mit denen von Louyet überein, bestätigen aber im Allgemeinen die von Berzelius ausgeführten.

Nach der Untersuchung und Classification der hauptsächlichsten Fluorüre musste sich meine Aufmerksamkeit auf diejenigen richten, die sich zur Isolirung des Fluors eigneten.

Ich habe zunächst insbesondere die Fluorüre der wenig oxydirbaren Metalle untersucht, da ich glaubte, sie würden unter dem Einflusse der Wärme oder anderer Agentien

Fluor entwickeln können. Allein ich erhielt hierbei kein befriedigendes Resultat.

In der That fand ich zuerst zu meiner grossen Ueberraschung, dass sich die Fluorwasserstoffsäure weder mit Goldoxyden noch mit Platinoxyden verbindet.

Das Silberfluorür verhält sich, wenn es wasserhaltig ist, wie ein fluorwasserstoffsaures Salz und entwickelt in der Wärme nur Fluorwasserstoffsäure und Sauerstoff; wenn es wasserhaltig ist, ist es unzersetzbar.

Das Quecksilberfluorür existirt nicht im wasserfreien Zustande, und im wasserhaltigen giebt es beim Erhitzen Sauerstoff und saure Dämpfe.

Demnach war zur Darstellung des Fluors von der Anwendung dieser Fluorüre abzusehen. Eine Reihe von Versuchen, auf die ich in diesem Auszuge nicht genauer eingehen kann, die ich aber in meiner Abhandlung ausführlich beschrieben habe, führte mich darauf, die wasserfreien Fluorüre der Einwirkung kräftig wirkender Zersetzungsmittel zu unterwerfen.

Gestützt auf Versuche, welche ich gegenwärtig mit Ed. Becquerel ausführe, und nach welchen geschmolzenes Chlorcalcium durch die Säule mit grosser Schnelligkeit zersetzt wird, unterwarf ich die geschmolzenen wasserfreien Fluorüre des Kaliums, Bleies und Kalkes der Einwirkung des elektrischen Stroms. Die Zersetzung ging leicht vor sich. Am positiven Pole entwickelte sich ein Gas, welches das Platin lebhaft angriff. Allein die Schwierigkeiten aller Art, denen man bei diesem Versuche begegnet, verhinderten mich bis jetzt, das Gas aufzufangen und einer genauen Prüfung zu unterwerfen.

Schwefel wirkt in der Wärme auf einige wasserfreie Fluorüre und verdrängt das Fluor; dabei bilden sich jedoch Verbindungen von Fluor mit Schwefel, die ich weiter untersuchen werde.

Die Einwirkung des Chlors auf die wasserfreien Fluorüre und insbesondere auf Fluorcalcium musste mir wichtige Resultate liefern. Alle Versuche wurden in Platinröhren angestellt, welche in der Rothglühhitze von Chlor nicht angegriffen werden; das Gas wurde auf das Sorgfältigste

durch mehrere Röhren mit wasserfreier Phosphorsäure getrocknet, um die so rasche Einwirkung des Wasserdampfes auf die Fluorüre zu verhüten. Ich fand, dass das trockne Chlor bei der Hitze des Schmiedefeuers das Fluorcalcium sehr langsam zersetzt; es entweicht ein Gas, welches das Glas lebhaft angreift und Fluor zu sein scheint.

Sauerstoff, in gleicher Weise bei der Hitze des Schmiedefeuers über Fluorcalcium geleitet, zersetzt dasselbe rascher als das Chlor, dabei entweicht wie beim vorigen Versuch ein Gas, welches Glas angreift. Leider musste ich die Versuche über die Isolirung des Fluors unterbrechen, da mir bei denselben schon drei Platinröhren durchlöchert worden waren.

Endlich findet man in meiner Abhandlung Versuche über die Einwirkung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Schwefelkohlenstoffdampfes auf die verschiedenen Fluorüre. Sie sollten Aufschluss über die Constitution der wasserfreien Fluorüre geben.

XVIII.

Ueber das Verhältniss, in welchem isomorphe Körper zusammen krystallisiren, und den Einfluss desselben auf die Form der Krystalle.

Von

C. Rammelsberg.

(Pogg. Ann. 1854. No. 3. XCI, p. 321.)

Die Fragen, welche der Verf. durch eine Reihe von Versuchen zu beantworten suchte, sind folgende:

1) Ist das Verhältniss zweier oder mehrer isomorpher Körper in ihren Mischungen ein stöchiometrisch-einfaches oder innerhalb weiter Grenzen unendlich differirendes?

2) Giebt es eine Grenze, wo in der Auflösung zweier Substanzen von verschiedener Krystallform bei analoger Zusammensetzung, aus denen isomorphe Krystalle der einen und andern Mischung erhalten werden können, das Verhältniss der isomorphen Substanzen Anlass zur Entstehung der zweiten Form giebt? Aus einer Mischung von Kupfervitriol und Eisenvitriol erhält man bekanntlich sowohl Krystalle mit 5 At. Wasser von der Form des ersteren, als auch mit 7 At. Wasser von der Form des letztern.

3) Sind die Krystalle isomorpher Mischungen homogen oder nicht? Die aus Auflösungen zweier isomorpher Verbindungen erhaltenen Krystalle lassen Homogenität vermuthen, es wäre aber auch möglich, dass bei ihrer Bildung keine Juxtaposition sondern eine Ueberlagerung stattgefunden, wie dies künstlich erreicht werden kann, wenn man einen fertigen Krystall in der Lösung einer isomorphen Mischung sich vergrössern lässt.

Die Frage, in welchen Beziehungen die Modificationen der äussern Form isomorpher Körper zu ihrer chemischen Natur stehen, lässt sich noch nicht beantworten; denn bei der Unvollkommenheit der Krystalle gestattet die meist zu geringe Differenz in den Winkeln der gleichartigen Flächen keine genaue vergleichende Beobachtung. Ueber die Modificationen lässt sich nur Allgemeines sagen. So krystallisirt z. B. der Eisenvitriol für sich mit der grössten Anzahl von Flächen, während die isomorphen Mischungen, in die er eingeht, stets weniger, oft das Minimum zeigen.

Die chemischen Verbindungen, welche der Verf. in das Bereich seiner Untersuchungen gezogen, sind die schwefelsauren Salze von Magnesia, Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, Kupferoxyd, salpetersaure Baryterde, salpetersaures Bleioxyd, gewöhnlicher Alaun und Chromalaun, schwefelsaures und chromsaures Kali und die Mischungen wurden stets nur mit zwei Salzen gemacht. In Bezug auf die genaue krystallographische Bestimmung des Bittersalzes, Eisen- und Zinkvitriols verweisen wir auf das Original. Die Resultate der Versuche über die Mischungen sind folgende:

I. Schwefelsaure Talkerde $\dot{Mg}\dddot{S}+7\dot{H}$ *und schwefelsaures Zinkoxyd* $\dot{Zn}\dddot{S}+7\dot{H}$.

a. 100 Th. Bittersalz mit 116,5 Th. Zinkvitriol, also gleiche Atome beider, lieferten in sechs verschiedenen Krystallisationen Krystalle von gleicher Zusammensetzung.

b. 100 Th. Bittersalz mit 58 Th. Zinkvitriol, also 2 At. des erstern auf 1 At. des letztern, gaben drei Anschüsse von Krystallen ($2\dot{Mg}\dddot{S}+7\dot{H}+\dot{Zn}\dddot{S}+7\dot{H}$).

c. 1 At. Bittersalz und 2 At. Zinkvitriol gaben Krystalle, von denen die des ersten Anschusses gleichfalls das ursprünglich gewählte Verhältniss besassen.

Dieser Fall, dass das Verhältniss der beiden Salze das ursprünglich gewählte bleibt, tritt selten ein und ist wahrscheinlich durch die ziemlich gleiche Löslichkeit der Sulfate von Talkerde und Zinkoxyd bedingt.

II. Schwefelsaures Eisenoxydul $\dot{Fe}\dddot{S}+7\dot{H}$ *und schwefelsaure Talkerde* $\dot{Mg}\dddot{S}+7\dot{H}$.

Aus 100 Th. Bittersalz und 113 Th. Eisenvitriol wurden in sieben verschiedenen Anschüssen Krystalle gewonnen, von denen die vier ersten hell grünlich-blau, sehr schön und von der Form des Eisenvitriols waren. Die fünfte Krystallisation lieferte gleichzeitig heller gefärbte Krystalle von der Form des Bittersalzes und noch reichlicher fanden sich letztere im sechsten und siebenten Anschuss. Der procentige Gehalt an Basen war:

a. in den Krystallen von der Form des Eisenvitriols:

	1.	2.	3.	4.	5a.	6a.
$\dot{Fe}$	18,15	16,19	14,17	12,69	12,31	12,41
$\dot{Mg}$	5,22	6,41	7,33	8,43	8,88	9,48

b. in den Krystallen von der Form des Bittersalzes:

	5b.	6b.	7.
$\dot{Fe}$	5,06	5,00	5,56
$\dot{Mg}$	12,84	13,56	12,90

Bei spätern Versuchen lieferte schon die vierte Krystallisation Krystalle von der Form b in überwiegender

Menge, die fünfte dieselben allein, und in der sechsten und siebenten erschienen wieder, wenn auch untergeordnet, Krystalle von der Form a.

Es scheint also die Form des Eisenvitriols aufzutreten, wenn gleiche Atome Eisenvitriol und Bittersalz, oder mehr als 1 At. Vitriol gegen 1 At. Bittersalz und wenn 2—3 At. Bittersalz auf 1 At. Vitriol vorhanden sind. Dagegen tritt die Form des Bittersalzes auf, wenn auf 1 At. Eisensalz 3,5—5 At. Magnesiasalz genommen wird.

Die Krystalle von der Form des Eisenvitriols zeigten annähernd ziemlich einfache Verhältnisse der Mischung von 2 At. : 1 At.; 3 : 2; 1 : 1; 3 : 4; 2 : 5.

Mischungen aus 2 At. Eisenvitriol und 1 At. Bittersalz und 1 At. Eisenvitriol gaben in den drei, resp. zwei ersten Anschüssen nur Krystalle von der Form des Eisenvitriols. Dieselben zeigen weniger Flächenreichthum als die aus der Lösung von gleichen Atomen beider Salze.

Um die Homogenität derartiger Krystalle zu prüfen, wurde eine Anzahl Krystalle, in denen das Verhältniss von $\dot{Fe} : \dot{Mg} = 2 : 1$ war, unzerkleinert mit Wasser behandelt, bis die Hälfte gelöst war und der Rest für sich gelöst. Beide Flüssigkeiten enthielten die Basen in demselben Verhältniss. Die Krystalle waren also, so weit sich untersuchen liess, von gleicher Zusammensetzung.

III. Schwefelsaures Eisenoxydul $\dot{Fe}\dddot{S}+7\dot{H}$ und *schwefelsaures Zinkoxyd* $\dot{Zn}\dddot{S}+7\dot{H}$.

Aus einer Mischung gleicher Atome beider Vitriole enthielten die vier ersten Anschüsse nur Krystalle von der Form des Eisenvitriols, die beiden letzten von der Form des Zinkvitriols. Dieselben enthielten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$\dot{Fe}$	17,30	14,16	12,91	11,00	4,75	2,69
$\dot{Zn}$	9,25	12,02	14,89	18,10	24,13	25,83

In 1—4 sind demnach die Salze in dem Atomverhältniss von $\dot{Fe} : \dot{Zn} = 2 : 1$, $4 : 3$, $1 : 1$, $2 : 3$; in 5 und 6 im Verhältniss von $1 : 4$ und $1 : 8$.

IV. Schwefelsaures Manganoxydul $\dot{Mn}\bar{S}+5\dot{H}$ *und schwefelsaures Eisenoxydul* $\dot{Fe}\bar{S}+7\dot{H}$

zu gleichen Atomgewichten vermischt, gaben unter sieben Krystallisationen in den fünf ersten blaugrüne Krystalle mit 7 At. Wasser von der Form des Eisenvitriols, in denen die Basen wie folgt enthalten waren:

	1.	2.	3.	4.	5.
$\dot{Fe}$	18,19	17,06	14,34	11,42	6,94
$\dot{Mn}$	7,96	8,78	11,55	14,03	18,76.

Die beiden andern Krystallisationen lieferten blassrothe Krystalle von anderer Form mit 4 At. Wasser, in denen das Verhältniss der Basen dieses war:

	6.	7.
$\dot{Fe}$	1,49	1,48
$\dot{Mn}$	31,14	30,00

Die Krystallform dieses Anschusses war augenscheinlich dieselbe, welche das schwefelsaure Manganoxydul annimmt, wenn es zwischen 20°—30° krystallisirt.

V. Schwefelsaures Manganoxydul $\dot{Mn}\bar{S}+5\dot{H}$ und *schwefelsaure Talkerde* $\dot{Mg}\bar{S}+7\dot{H}$,

in gleichen Atomen gemischt, wurden in sieben Krystallisationen verarbeitet; die drei ersten hatten die Form des Bittersalzes, die andern die des Eisenvitriols. Der Procentgehalt der Basen und des Wassers war:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$\dot{Mg}$	10,95	10,23	9,19	5,34	4,93	4,49	3,45
$\dot{Mn}$	8,63	9,07	12,30	17,75	18,27	19,94	21,96
$\dot{H}$	49,95	49,09	48,49	47,35	47,55	47,01	
Sauerstoffverhältniss von $\dot{Mg}:\dot{Mn}$	2,27:1	2,02:1	1,33:1	1:1,87	1:2,08	1:2,53	1:3,56

VI. Schwefelsaures Manganoxydul $\dot{\mathrm{Mn}}\dddot{\mathrm{S}} + 5\dot{\mathrm{H}}$ und *schwefelsaures Zinkoxyd* $\dot{\mathrm{Zn}}\dddot{\mathrm{S}} + 7\dot{\mathrm{H}}$,

in gleichen Atomgewichten gaben unter acht Krystallisationen die beiden ersten in der Form des Zinkvitriols, die andern in der des Eisenvitriols. Es ist in ihnen das Sauerstoffverhältniss von $\dot{\mathrm{Zn}}$: $\dot{\mathrm{Mn}}$ wie:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
3,18:1	2,5:1	1:1,16	1:1,26	1:1,33	1:1,4	1:1,62	1:2,16

VII. Schwefelsaures Kupferoxyd $\dot{\mathrm{Cu}}\dddot{\mathrm{S}} + 5\dot{\mathrm{H}}$ und *schwefelsaures Manganoxydul* $\dot{\mathrm{Mn}}\dddot{\mathrm{S}} + 5\dot{\mathrm{H}}$,

in gleichen Atomgewichten, gaben in sechs Krystallisationen zwar in der Farbe etwas verschiedene, in der Form aber gleiche Krystalle mit 5 At. Wasser, in denen das Sauerstoffverhältniss von $\dot{\mathrm{Cu}}$: $\dot{\mathrm{Mn}}$ war:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
9,0:1	6,5:1	4,5:1	1:1,56	1:2,45	1:4,65

VIII. Schwefelsaures Kupferoxyd $\dot{\mathrm{Cu}}\dddot{\mathrm{S}} + 5\dot{\mathrm{H}}$ und *schwefelsaure Talkerde* $\dot{\mathrm{Mg}}\dddot{\mathrm{S}} + 7\dot{\mathrm{H}}$,

zu gleichen Atomgewichten gemischt, lieferten schon beim ersten Krystallanschuss Krystalle zweierlei Form, dunkelblaue von der Form des Kupfervitriols und hellblaue von der Form des Eisenvitriols. Der zweite Anschuss bestand aus dunkeln der ersten Art, der dritte, vierte und fünfte aus Krystallen von Eisenvitriolform. In andern Versuchen wurde nur zweimal krystallisirt und zuerst die Form des Kupfervitriols, dann die des Eisenvitriols erhalten.

Das Sauerstoffverhältniss von $\dot{\mathrm{Cu}}$: $\dot{\mathrm{Mg}}$ war:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
9,6:1	7:1	1:1	1:1,7	1:2,1	1:2,9
Form des Kupfervitriols.		des Eisenvitriols.			

IX. Schwefelsaures Kupferoxyd $\dot{\mathrm{Cu}}\dddot{\mathrm{S}} + 5\dot{\mathrm{H}}$ und *schwefelsaures Zinkoxyd* $\dot{\mathrm{Zn}}\dddot{\mathrm{S}} + 7\dot{\mathrm{H}}$,

in gleichen Atomgewichten, gaben bei der ersten und

zweiten Krystallisation, und zu 1 At. des erstern mit 2 At. des letztern gemischt, bei der ersten Krystalle von der Form des Kupfervitriols, bei der andern Krystallisation von der Gestalt des Eisenvitriols. Das Sauerstoffverhältniss des $\dot{C}u : \dot{Z}n$ war:

9,7:1 5,3:1 4,8:1
Form des Kupfervitriols.

1:1,9 1:2,6 1:1,58 1:1,4 1:2,35 1:3,35 1:5
Form des Eisenvitriols.

X. *Schwefelsaures Kupferoxyd* $\dot{C}u\dddot{S}+5\dot{H}$ und *schwefelsaures Eisenoxydul* $\dot{F}e\dddot{S}+7\dot{H}$,

zu gleichen Atomen gaben vier Anschüsse von der Form des letztern, in denen das Sauerstoffverhältniss von $\dot{C}u:\dot{F}e$ war 1:1,8, 1:1,45, 1:1; 1,2:1, ausgezeichnet durch die sehr einfache Form des Prismas mit der basischen Endfläche. Sie zeigten eine in der Intensität abnehmende blaue Farbe.

In der Mischung von 1 Atomgew. Kupfervitriol mit 2 At. Eisenvitriol nahmen sehs Anschüsse ebenfalls sämmtlich die Form des Eisenvitriols an; in ihnen war das Sauerstoffverhältniss des $\dot{C}u : \dot{F}e$:

1:3,17 1:3,08 1:2,65 1:2,39 1:2,31 1:2,09 1:1,35 1:1.

Ihre Farbe war blaugrün. Zuletzt bildeten sich aus der Mutterlauge blaue Krystalle von der Form des Kupfervitriols.

In einer Mischung von 2 Atomgew. Kupfervitriol und 1 Atomgew. Eisenvitriol bildeten sich zuerst hellblaue Prismen von Gestalt des Eisenvitriols, die gleiche Atome $\dot{C}u$ und $\dot{F}e$ enthielten.

Erst als 4 Atome Kupfervitriol mit 1 At. Eisenvitriol gemischt waren, bildeten sich in dem ersten Anschuss neben Krystallen von der Form des Eisenvitriols auch solche von der Gestalt des Kupfervitriols und diese enthielten auf 1 At. $\dot{F}e$ 18 At. $\dot{C}u$ und 5 At. $\dot{H}$.

XI. Alaun $\dot{K}\dddot{S}+\dddot{\bar{A}}l\dddot{S}_3+24\dot{H}$ und *Chromalaun*
$\dot{K}\dddot{S}+\dddot{\bar{C}}r\dddot{S}_3+24\dot{H}$,
zu gleichen Atomen gelöst, gaben beim freiwilligen Verdunsten Octaëder, in denen bei sechs Proben das Sauerstoffverhältniss der $\dddot{\bar{A}}l : \dddot{\bar{C}}r$ wie

5,6:1 2:1 1:1,3 1:2,3 1:8 1:22,5

war. Die Zusammenkrystallisation war also nach der verschiedenen Löslichkeit der beiden Alaune eingetreten.

XII. Salpetersaurer Baryt $\dot{B}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ und *salpetersaures Bleioxyd* $\dot{P}b\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$,
in gleichen Atomgew. gelöst, lieferte sieben Krystallisationen in Octaëdern mit Flächen des Würfels, in denen das Sauerstoffverhältniss der $\dot{B}a : \dot{P}b$

5,2:1 4,4:1 2,84:1 1,34:1 1:1,8 1:4,5 1:8,3 1:11,2

war. Auch hier wie im vorigen Fall entspricht die Verschiedenheit der Zusammensetzung der ungleichen Löslichkeit der beiden Salze.

XIII. Schwefelsaures Kali $\dot{K}\dddot{S}$ und *chromsaures Kali* $\dot{K}\dddot{C}r$
in gleichen Atomgew. gaben in drei Krystallisationen intensiv gelbe Krystalle von der Form beider Salze, in denen das Sauerstoffverhältniss der $\dddot{S} : \dddot{C}r$

19,4:1 7,6:1 1:1,9

war, also auch übereinstimmend mit der verschiedenen Löslichkeit der angewandten Salze.

Schliesslich erwähnt der Verf. einige Versuche Monheim's (Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuss. Rheinlande, IX. Jahrg.), aus denen der Einfluss der verschiedenen Löslichkeit ihrer Componenten auf die Zusammensetzung isomorpher Verbindungen hervorgeht. Derselbe erhielt aus der Lösung gleicher Atomgewichte von $\dot{K}\dddot{S}$ und $NH_4\dddot{S}$ fünf Krystallisationen, in denen das Atomverhältniss nahezu 1:6, 1:3, 1:1, 2:1, 6:1 war. Durch Kochen von Chlorsilber mit Chlornatrium erhielt er Krystalle, die auf

1 At. AgCl 4,4—9—16—20—95 At. NaCl enthielten. Eben so stellte er Verbindungen von Kupferchlorür mit Chlorkalium dar, worin 1 At. €uCl mit 3 KCl, 4 €uCl mit 5 KCl und 3 €uCl mit 2 KCl vereinigt waren.

XIX.

Ueber die Verluste, welche die Mineralien in der Hitze erleiden.

Von

H. Sainte-Claire Deville und **Fouqué.**

(*Compt. rend. t.* XXXVIII, p. 317.)

Die Verluste, welche die kieselsäurehaltigen Mineralien in der Wärme erleiden, rühren im Allgemeinen von der Gegenwart des Wassers, des Fluors und des Bors her. Eine grosse Anzahl von Analysen beweist, dass die Temperatur, bei welcher das Wasser der Mineralien entweicht, sehr fern liegt von der, bei welcher das Fluor beginnt sich zu verflüchtigen. Wir bedienen uns zweier Lampen zum Glühen, die eine, kleinere, wird durch ein Gemisch von Alkohol und Terpenthinöl genährt und ist mit einem Luftrohr versehen; sie verjagt alles Wasser, und man kann bei einer geregelten Anwendung derselben jeden Verlust an Fluor vermeiden. Die andere, grössere Lampe, in welcher Dämpfe von Terpenthinöl gebrannt werden, hat der Verf. in den *Compt. rend. XXXVII*, 1003 beschrieben. Bei der Temperatur, welche durch sie erreicht wird, entweicht alles Fluor.

Die meisten Silikate enthalten bekanntlich Fluor. Die Natur der Verluste, die sie im Feuer erfahren, schwankt mit ihrer Zusammensetzung. Die Beziehung nun, welche zwischen der Zusammensetzung des flüchtigen Theils und der Zusammensetzung des Minerals stattfindet, soll hier einer genauern Untersuchung unterworfen werden.

Wir haben zwei hinsichtlich ihrer Zusammensetzung wesentlich von einander verschiedene Substanzen zu unsern Versuchen verwendet. Zunächst haben wir uns ein basisches Natronsilikat bereitet, welches über der grossen Lampe durchaus Nichts verlor; zu demselben fügten wir eine gewogene Menge reines Fluorcalcium. Das Gemisch änderte beim Schmelzen über der kleinen Lampe sein Gewicht nicht. Ueber der grossen Lampe verflüchtigte sich alles Fluor, und zwar in einer solchen Form, dass nicht die geringste Spur Silicium mit fortgerissen wurde. In der That war der Platintiegel, in welchem das Glühen vorgenommen worden war, durchaus nicht getrübt, was nach der Zersetzung des Fluorsiliciums hätte der Fall sein müssen, wenn die geringste Spur entwichen wäre, und wir haben durch die Analyse des glasigen Rückstandes die angewendete Kieselsäure fast vollständig wieder gefunden. Es war kein Fluor zurückgeblieben, und der Kalk, der auf Kosten des Fluorcalcium gebildet war, ersetzte Aequivalent für Aequivalent einen Theil des Natrons, welcher verschwunden war. Die verflüchtigte Substanz war also reines Fluornatrium.

Ein anderer Versuch wurde mit Topas angestellt. Derselbe verlor im Feuer 23 p. C. im Mittel und zwar rührte dieser bedeutende Verlust von reinem Fluorsilicium her*). Wir haben dies nachgewiesen, indem wir mittelst einer Combination kleiner, concentrischer, aufrechtstehender und umgekehrter Tiegel, in deren Mittelpunkt der Topas vollständig isolirt war, die Dämpfe über Kalk leiteten. Das ganze System verlor beim Glühen nicht merklich an Gewicht. Durch einen neuen Versuch, der hier nicht genauer beschrieben werden kann, überzeugten wir uns, dass der Kalk Fluorcalcium und kieselsauren Kalk enthielt; und zwar fanden sich in diesen Verbindungen Fluor und Silicium in dem Verhältniss von 3 Aeq. zu 1 Aeq., woraus hervorgeht, dass die flüchtige Substanz reines Fluorsilicium war.

*) Das Thonerdesilicat, welches den bei dieser Operation bleibenden Rückstand bildete, ist durch seine Unschmelzbarkeit ausgezeichnet. Es widerstand, ohne sich zu verändern, der Hitze des schmelzenden Platins.

Der Winkel, welchen die optischen Axen bilden, variirt; in entsprechender Weise erleiden die weissen Topase durch das Feuer einen grösseren, die gelben einen geringeren Verlust, indem sie mit der Neigung der optischen Axen die Farbe verändern. Man musste vermuthen, dass diese Erscheinung von der Variation zweier isomorpher Elemente herrühre, die sich vertreten können, ohne dadurch die relative Lage der Krystallflächen merklich zu ändern. Dies scheint uns für den Topas vollkommen richtig, wenn man für die Formel desselben $3Si \left\{ \begin{matrix} O \\ Fl \end{matrix} \right\}_3 4Al_2O_3$ annimmt, wo die in einer Verticallinie stehenden Elemente isomorph sind. Die weissen Topase unterscheiden sich zufolge unserer Analysen nur dadurch von den gelben, dass in ihnen eine grössere Menge Sauerstoff durch Fluor ersetzt ist. Forchhammer's Analysen führen zu gleichen Resultaten.

Zwischen die Topase, welche nur Fluorsilicium verlieren, und die fluorhaltigen basischen Gläser, welche nur Fluorkalium verlieren, tritt eine Anzahl von Mineralien, bei welchen wir eine specielle Methode der Analyse anwenden, die auf Verflüchtigung unter bestimmten Bedingungen begründet ist. Wir können der Bestimmung des Fluors als Fluorcalcium wenig Vertrauen schenken, da sich letzteres beim Glühen ausserordentlich leicht zersetzt, und man es durch Fällen nur selten rein erhält.

Unter den fluorhaltigen Mineralien, welche zwischen denen stehen, die im Feuer das Silicium abgeben und denen, die es zurückhalten, sind die Mineralien mit Lithion als Basis zu nennen, insbesondere der Lepidolith. Derselbe giebt über der grossen Lampe eine sehr intensiv rothe Flamme, und man kann so, ebenso wie durch die Analyse, die Verflüchtigung einer beträchtlichen Menge des Lithions nachweisen. Dies bestätigt die Vermuthung Ch. Sainte-Claire Deville's über die Abweichungen der Analysen, bei welchen man gleichzeitig nach dem Glühen das Lithium und das Fluor bestimmt hat.

XX.
Ueber die Analyse der zu hydraulischem Kalk und Mörtel dienenden Kalksteine in ihren näheren Bestandtheile.

Von

A. Sainte-Claire Deville.

(Compt. rend. t. XXXVII, p. 1001.)

Ich habe versucht, eine neue allgemeine Methode der chemischen Analyse einzuführen und mich dabei auf einige Grundprincipien gestützt, die, wie mir scheint, bis jetzt verkannt worden sind. In einer frühern Abhandlung*) habe ich angegeben, welche Vortheile das Glühen bei schwacher Hitze, die Vermeidung von Fällungsmitteln und die ausschliessliche Anwendung gasförmiger oder flüchtiger Reagentien bieten. Salpetersäure und salpetersaures Ammoniak kommen bei diesem Verfahren vorzüglich zur Anwendung, und ich habe dasselbe das Verfahren auf *gemischtem Wege* genannt. Später werde ich zeigen, wie man sich desselben zur Analyse der eigentlichen metallischen Körper bedienen kann; jetzt beabsichtige ich nur anzugeben, wie man das salpetersaure Ammoniak bei der Untersuchung der näheren Bestandtheile in den Kalksteinen zu hydraulischem Kalk und in den Mörteln anwenden kann.

Die Aufgabe, die ich mir gestellt habe, ist eine doppelte: aus einem Kalkstein zu hydraulischem Kalk den kohlensauren Kalk und die kohlensaure Magnesia auszuziehen, ohne den Thon und die Substanzen zu verändern, die jene begleiten; und aus einem Mörtel den freien Kalk, den er enthält, auszuziehen und die hydraulisirende Substanz, das Thonerde-Kalksilikat zu isoliren, welches die Säuren und eine grosse Menge Wasser so schnell verändern, wie alle Silikate mit überschüssiger Basis.

*) Dies. Journ. LX, p. 1.

Alle diese Analysen werden nur mit salpetersaurem Ammoniak ausgeführt.

Dieses Salz löst bei Gegenwart von Wasser in der Siedhitze den kohlensauren Kalk auf; es entweicht kohlensaures Ammoniak und die den Kalk begleitenden Substanzen bleiben unangegriffen; sie können gewogen werden. Man prüft diese thonigen Substanzen sorgfältig und bestimmt ihre Zusammensetzung nach der schon angegebenen Methode. Es ist rathsam, vor allem das Eisen zu entfernen, indem man die Substanz in einem Strome von Chlorwasserstoffgas erhitzt.

Die Untersuchung des freien Kalks in den Mörteln gelingt, indem man letztere in einem *Ann. d. Chim. et de Phys. t. XXXIII, p.* 85 beschriebenen Apparate in der Kälte mit salpetersaurem Ammoniak in Berührung bringt. Dieser Apparat gestattet, wenn man einen Vorschlag von Schlösing und die Methode von Peligot befolgt, statt der directen Bestimmung des freien Kalks in den Mörteln, eine einfache Titrirmethode mittelst Schwefelsäure anzuwenden.

Noch theile ich eine Beobachtung mit, welche die erste Folge der Anwendung meiner Methoden gewesen ist. Der graublaue Kalkstein, welchen man in Vassy zur Darstellung von Mörtel benutzt, enthält ausser Bitumen eine Menge Kies, die über 6 p. C. beträgt. Man überzeugt sich davon, wenn man ein Stück des Steins an der Luft bis zum Rothglühen erhitzt. Das Bitumen brennt bald, und darauf verbreitet sich ein sehr starker Geruch nach schwefliger Säure; übrigens entzieht Schwefelkohlenstoff der Substanz durchaus keinen Schwefel. Ebelmen*) hatte die Gegenwart von Kies im Jurakalk nachgewiesen, und er glaubte sogar, dass alle graublauen Kalksteine kiesig seien. Das ist nun die gewöhnlichste Farbe der Kalksteine zum hydraulischen Kalk; man muss also annehmen, dass dieselben im Allgemeinen kiesig sind.

Ich musste natürlich voraussetzen, dass der Mörtel selbst Gyps enthielte, und in der That habe ich dies für den

---

*) *Compt. rend. XXXIII, p. 681.*

Mörtel von Vassy, welcher fast 5 p. C., und für den römischen Mörtel von Pouilly*), welcher $3^1/_2$ p. C. enthält, nachgewiesen.

Man sieht ein, von welchem Interesse in praktischer Hinsicht die Untersuchung der nähern Bestandtheile der Kalksteine und Mörtel ist, von welcher Wichtigkeit die accidentiellen Substanzen, als Kies und Gyps sind, und welchen Einfluss sie auf die Erhaltung oder Veränderung der Mörtel in verschiedenen Flüssigkeiten üben können. Allein dieser Gegenstand gehört zu denjenigen, welche Paul Michelot, Ingenieur der Brücken und Strassen, und ich in einer ausführlichen Arbeit behandeln; wir werden die Hauptresultate derselben in Kurzem mittheilen.

XXI.
Ueber das Aluminium.

Die *Compt. rend.* Bd. XXXVIII, 555 enthalten einen Brief Wöhler's an Dumas, worin der Entdecker des Aluminiums einen Auszug seiner zweiten Arbeit über das Aluminium vom Jahre 1845 mittheilt, welche in Frankreich unbekannt geblieben zu sein scheint.

Herr Dumas hat diesen Brief vorher Herrn Deville vorgelegt und letzterer hat bei dieser Gelegenheit einige weitere Mittheilungen über seine Arbeiten in Betreff des Aluminiums gemacht, die wir hier folgen lassen.

Das Metall, das ich mittelst Natrium, aber in ganz andern Apparaten, als den bisher angewendeten, erhalten habe, scheint sich von dem Aluminium Wöhler's wesentlich durch die Reinheit seiner Reactionen zu unterscheiden. Der Unterschied ist Verunreinigungen zuzuschreiben, die unmöglich vermieden werden können, wenn man Platingefässe anwendet, selbst wenn man nach der von Wöhler

*) Diese Substanzen kommen aus der Sammlung der Sorbonne.

*neuerlich**) veröffentlichten Methode operirt. Ich habe seine Versuche auf das Sorgfältigste wiederholt, und, wie Wöhler, das Aluminium als graues metallisches Pulver. erhalten. Allein bei genauerer Prüfung bemerkt man schon mit blossem Auge kleine, geschmolzene, zinnweisse metallische Kugeln, deren viele die Grösse einer Stecknadelkuppe besitzen.

Genaue Analysen bewiesen die Gegenwart von Natrium und Platin in dieser Substanz, deren Schmelzung durch die Hitze der lebhaften Reaction, während welcher sie sich bildet, bewirkt wird, und sonst nur noch durch die Löthrohrflamme erreicht werden kann. Diese Temperatur ist eine sehr hohe, namentlich im Vergleich zu derjenigen, welche ich anwende, um das Aluminium zu schmelzen, und welche zwischen den Schmelzpunkten des Zinks und Silbers liegt. Die Gegenwart des Platins **) wird diese bedeutende Differenz erklären. Die Anwesenheit des Natriums nimmt dem Metalle die meisten charakteristischen Eigenschaften. Denn das Aluminium zersetzt nach Wöhler das Wasser bei 100° und löst sich in schwachen Säuren. Nun wurde ein 0,1498 Grm. schwerer Aluminiumdraht über eine halbe Stunde mit kochendem Wasser in einem Glasgefässe in Berührung gelassen. Seine Oberfläche wurde nicht matt, das Wasser nicht trübe und der Draht hatte sein Gewicht nicht verändert***). Kügelchen, die kaum einige Milligramme wogen, wurden fast drei Monate in

---

*) *récemment* sagt das Original. Die Arbeit Wöhler's ist aber, wie ausdrücklich in dem Briefe an Dumas erwähnt wird, vor neun Jahren erschienen. Es ist so leicht zu entschuldigen, wenn Herr Deville die zweite Arbeit Wöhler's bei seinen Untersuchungen nicht gekannt hat, dass kaum der Zweck der seltsamen Wendungen zu begreifen ist, welche man dieser Angelegenheit zu geben versucht hat. D. Red.

**) Bei niederer Temperatur wirkt das Aluminium auf das Platin, wie das Quecksilber auf das Silber.

***) Fast alle Dampfblasen gingen vom Aluminium aus, welches, da es leicht ist, sich in der Flüssigkeit stark bewegt. Man könnte glauben, dass eine Wasserstoffentwicklung stattfände. Allein bei einem Platindraht traten dieselben Erscheinungen in noch höherem Grade ein, während das Metall auf dem Boden des Gefässes blieb.

verdünnter Schwefelsäure oder schwacher Salpetersäure gelassen, und schienen keine Veränderung zu erleiden. In kochender Salpetersäure geht die Lösung so langsam vor sich, dass ich von derselben als Lösungsmittel bei meinen Analysen absehen musste. Lässt man endlich ein Aluminiumkügelchen auf in einem Silbergefäss rothglühendes und geschmolzenes kaustisches Natron fallen, so widersteht es auch der Einwirkung dieses kräftigen Reagens. Das bei diesen Versuchen angewendete und analysirte Aluminium war vollkommen rein. Auf diese Eigenschaften und die Unveränderlichkeit des Metalls an der Luft stützte ich meine Hoffnung, eine Substanz gefunden zu haben, die brauchbar werden könne.

Endlich erhält man nach Wöhler's Methode das Aluminium in mikroskopischen Kügelchen oder höchstens in Kügelchen von der Grösse einer Steknadelkuppe, je nach den Zufälligkeiten der Reaction. Meine Methode dagegen liefert Metallkönige, deren Grösse nur von der Menge der angewendeten Substanzen abhängt. Sie wurde von mehreren Mitgliedern der Akademie der Prüfung unterworfen, und bis jetzt hat sie mich noch nie im Stiche gelassen. Noch füge ich hinzu, dass das Aluminium, welches ich gegenwärtig durch einen neuen Process, ohne Anwendung irgend eines reducirenden Alkalimetalls erhalte, in keiner Weise von demjenigen abweicht, welches ich in reinem Zustande nach der veränderten Wöhler'schen Methode dargestellt habe. Ich erlaube mir Ihnen eine Probe davon zuzusenden. Dies ist eine Platte, die noch durch die Walze gehärtet ist.

Ich hoffe, dass Niemand die Empfindungen, die mich bei dieser Discussion beherrschen, verkennen wird; meine Versuche können nur dazu beitragen, dass eine der schönsten Entdeckungen Wöhler's mehr geschätzt wird, und ich preise mich glücklich, bei der Untersuchung eines so schwierigen Gegenstandes, den man hätte für erschöpft halten können, einige bestimmte Thatsachen festgestellt zu haben.

Im Uebrigen sind andere und zwar gewöhnlichere Metalle als das Aluminium vielleicht weniger genau gekannt,

als man glaubt, und ich hoffe, in meiner Arbeit, mit welcher ich schon seit langer Zeit beschäftigt bin, über die reinen, und nach meiner Methode, die ich später beschreiben werde, geschmolzenen Metalle, einige unerwartete Resultate veröffentlichen zu können.

Erlauben Sie mir beispielsweise das Nickel und das Kobalt anzuführen, welche nützliche physikalische Eigenschaften besitzen, z. B. eine bemerkenswerthe Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit. Dazu tritt eine ausserordentliche Zähigkeit, viel bedeutender als die des Eisens, welche man bisher für die höchste hielt; denn nach Versuchen von Wertheim mit Drähten von gleichem Durchmesser aus Eisen, Nickel und Kobalt verhalten sich die Gewichte, welche die Zerreissung bewirken, wie 60 für Eisen, 90 für Nickel und 115 für Kobalt, so dass die Zähigkeit des letztern beinahe das Doppelte von dem des Eisens ist. Uebrigens lassen sich Nickel und Kobalt eben so leicht schmieden wie Eisen, wobei sie sich vielleicht etwas weniger oxydiren, und sind zu gleichen Anwendungen wie Eisen geschickt.

Hinsichtlich der *Darstellung des Aluminiums und anderer Metalle der Erden und Alkalien* reclamirt Chenot (*Compt. rend. XXXVIII*, 415) bei Gelegenheit der Mittheilung H. Sainte-Claire Deville's die Priorität für seine Untersuchungen.

Er behauptet, seit dem Jahre 1847 durch Reduction der Erden mittelst Metallschwämmen eine Reihe von Legirungen dargestellt zu haben, welche bis 40 p. C. der genannten Metalle der Erden enthielten.

Er citirt folgende Stelle aus einer im Jahre 1846 der *Société d'Encouragement* gemachten Mittheilung: „Die Niederschläge dieser Metalle der Erden werden durch den Schwamm reducirt, und bilden äusserst merkwürdige Legirungen. Dies ist ein Mittel, diese Metalle zu gewinnen und ihnen Eingang in die Industrie zu verschaffen. So habe ich Baryum-, Silicium- und Aluminiumverbindungen etc. dargestellt. Alle diese Legirungen sind schön silberweiss und sehr hart, und werden an der Luft und von sauren Dämpfen nicht oxydirt; sie sind schmelzbar und lassen sich giessen."

XXII.
Krystallform des künstlichen Schwefelwismuths.

G. Rose fand (Pogg. Ann. XCI, 401), dass die künstlichen Krystalle von Schwefelwismuth, die Werther (s. dies. Journ. XXVII, 65) beschrieben hat, keine quadratischen sondern rhombische Prismen seien und ganz mit der Form des Wismuthglanzes übereinstimmen. Der Widerspruch, der früher zwischen der Form und Zusammensetzung jener Schwefelverbindung stattzufinden schien, hat sich durch neuere Versuche des Herrn Schneider, die wir nachstehend mittheilen, gelöst.

Ueber das auf trocknem Wege dargestellte Wismuthsulfuret.

Schneider hat (Pogg. Ann. XCI, 404) auf Veranlassung der vorstehenden Beobachtung G. Rose's die Versuche von Werther wiederholt und nicht allein die in den Drusen befindlichen Krystalle des Schwefelwismuths untersucht, sondern auch mehre Partien aus der derben Masse sowohl in der Nähe der Druse, als auch des Randes und fand folgende procentige Zusammensetzung:

1) für die Krystalle:

			Werther.	Heintz.
Bi	86,35	86,32	86,203	86,20
S	13,13	—	13,813	13,72
Ag	0,28	0,25		

2) für die derbe Masse:

	in der Nähe der Druse	in der Nähe des Randes
Bi	86,01	84,12
S	13,53	15,74
Ag	0,15	—

Als der Verf. die Krystalle mit Chlorwasserstoffsäure behandelte, blieben 20 p. C. eines krystallinischen Pulvers übrig, welches aus reinem Wismuth bestand, während in der Lösung nur Wismuthchlorid war. Daraus folgt, dass jene Krystalle aus BiS_3 mit beigemengtem Wismuth bestanden, und dasselbe Verhalten zeigte auch die derbe Masse.

Wenn man daher nicht annehmen will, dass die Krystalle, welche der Verf. und Werther von übereinstimmender Zusammensetzung erhielten, wirklich eine niedrigere Schwefelungsstufe BiS*) waren, die sich mit Chlorwasserstoffsäure so zersetzt, wie es die Suboxyde mit Säuren thun, unter Abscheidung von Metall, so hat es der Zufall so gewollt, dass in den Versuchen Beider gerade dieselbe Menge metallisches Wismuth dem krystallisirenden BiS_3 sich beimengte. Und eben so scheint es in Heintz's Versuchen der Fall gewesen zu sein.

Bei einer zweiten Versuchsreihe schmolz der Verf. das in der ersten erhaltene Schwefelwismuth unter Zusatz von Schwefel bei möglichst niedriger Temperatur um und goss schnell aus. Er erhielt Drusen mit schönen grossen Krystallen von der Form des Wismuthglanzes, die in 100 Th. aus

Bi	83,61	83,12
S	16,39	16,88
Ag	0,07	—

bestanden, während die derbe Masse am äussern Rande aus 82,88 p. C. Wismuth, 16,86 Schwefel und 0,03 Silber bestand. Diese Zahlen nähern sich also der Zusammensetzung des Wismuthglanzes bei weitem mehr. Auch diese Schmelzprodukte hinterliessen bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure reines Wismuth und zeigten von den Rändern nach der Mitte zu ein Steigen des Wismuthgehalts, der natürlich am Boden des Tiegels sein Maximum erreichte (90,23 p. C.).

Die Krystalle, welche der Verf. durch Zusammenschmelzen gleicher Theile BiS_3 und Wismuth erhielt, bestanden in 100 Th. aus 84,95 Wismuth und 14,96 Schwefel. Ihre Form war ebenfalls die des Wismuthglanzes.

Schliesslich hat der Verf. die vorerwähnten Schwefelverbindungen mit 83,43 und 90,23 p. C. Wismuth in einer Porzellanröhre einer 4-stündigen hohen Temperatur (fast zur Weissgluth) ausgesetzt und einen über glühendes Kupfer gehenden Kohlensäurestrom darüber geleitet. Dabei

*) Bi = 1330,38, S = 200.

rflüchtigte sich fast aller Schwefel und die Rückstände thielten 98,24 resp. 98,45 p. C. Wismuth.

Nachschrift. In Bezug auf die beiden vorstehenden ittheilungen der Herren G. Rose und Schneider habe h die kleine Menge mir noch zu Gebote stehender Krysle des Schwefelwismuths krystallographisch und chemisch ch einmal geprüft und theile das Ergebniss davon mit.

Rücksichtlich der Krystallbestimmung konnte ich mit n ausserordentlich kleinen und auf den Flächen oft gereiften Krystallen mittelst meines kleinen Goniometers u keinen Resultaten kommen, welche denen unseres ausezeichneten Krystallographen gegenüber zu stellen wären. s ist daher wohl keinem Zweifel unterworfen, dass ich en Winkel zwischen den Prismenflächen unrichtig zu 90° tatt 90°,40' und 135° statt 135°,20' fand, dass also die rystalle nicht quadratisch, sondern ein- und einaxig sind.

In chemischer Beziehung habe ich das Verhalten der rystalle gegen Chlorwasserstoffsäure, wie es Hr. Schneider ngiebt, ebenfalls bestätigt gefunden, und ich füge nur noch inzu, dass wenn man, wie es wohl das Wahrscheinlichste st, eine mechanische Beimengung von Wismuth in $\mathrm{\overline{B}iS_3}$ nnimmt, dieses Wismuth hier und da selbst die ausgebileten Krystalle des $\mathrm{\overline{B}iS_3}$ vollkommen zu überziehen scheint.)enn als ich die Probe so lange wiederholt mit Salzsäure ekocht hatte, bis sich kein Schwefelwasserstoff durch Bleiuckerpapier mehr nachweisen liess, gaben die rückstänigen heller gewordenen Krystalle dennoch mit rauchender alpetersäure behandelt, nicht nur Schwefel in Substanz, ondern auch schwefelsauren Baryt aus der Lösung.

0,7025 Grm. Krystalle lieferten im Rückstand 0,195 rm. (=27 p. C.) und diese gaben, mit Salpetersäure oxyirt 0,002 Schwefel und 0,051 $\mathrm{\dot{B}a\dddot{S}}$=0,007 S.

Aus dem gelösten Chlorwismuth wurden erhalten 0,46 rm. $\mathrm{\dddot{\overline{B}}i}$, welche 0,5066 $\mathrm{\dddot{\overline{B}}i}$ entsprechen. Demnach betanden die Krystalle aus 78,6 p. C. $\mathrm{\dddot{\overline{B}}i}$ und 20,9 Bi.

Es scheint also auf trocknem Wege in der That nur $\overset{\prime\prime\prime}{\text{Bi}}$ darstellbar zu sein. Aber Schneidér deutet an, dass vielleicht auf nassem Wege ein niedrigeres Wismuthsulfuret zu erhalten sei. Werther.

XXIII.
Untersuchung einiger Fahlerze und eines manganhaltigen Bleiglanzes.

Die Analysen, welche Th. Landmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 364) von den genannten Mineralien anstellte, wurden mit Chlor ausgeführt, der Schwefel völlig in Schwefelsäure umgeändert, das Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia, das Antimon als Schwefelantimon bestimmt und des letztern Schwefelgehalt besonders ermittelt. Das Nickel wurde nicht vom Zink getrennt, das Chlorsilber von der Gangart mit Ammoniak ausgezogen, nachdem vorher die nicht flüchtigen Chloride mittelst Salzsäure entfernt waren. Der Arsengehalt wurde ausserdem durch eine besondere Schmelzung des Minerals mit Salpeter und kohlensaurem Alkali als arsensaures Doppelsalz mit Ammoniak und Magnesia ermittelt und der Silbergehalt durch Abtreiben.

Die Resultate der Analysen sind im Mittel aus je zwei Versuchen:

	I.		II.
S	24,61		25,52
Sb	25,65		19,71
As	1,65		4,98
Cu	38,17		38,41
Fe	1,59		2,29
Zn	6,28		6,50
Ag	0,62		0,69
Ni	Spur		Spur
	98,57	Quarz	0,36
			98,46

I. war das Fahlerz von Mornshausen bei Biedenkopf (im hessischen Hinterland), in Quarz und Schwerspathgängen im Grünstein des rheinischen Uebergangsgebirges

nebst Blei- und Kupfererzen brechend, derb mit wenigen eingewachsenen Krystallen (Tetraëder mit Pyramidentetraëdern). Bruch uneben körnig, spröde. Härte=4. Farbe licht stahlgrau, Strich dunkel kirschroth.

II. Fahlerz von dem Stahlberg bei Müsen, in Drusenräumen des Eisenspaths. Krystallinisch-körniges Aggregat meist sehr deutlich ausgebildeter Krystalle, mit wenig Quarz und Kupferkies vermengt. Bruch uneben feinkörnig, spröde. Härte = 4. Spec. Gew. = 4,58. Farbe stahlgrau bis bleigrau. Strich schwarz, etwas ins Braune.

Die Analyse beider Fahlerze stimmt mit H. Rose's allgemeiner Formel $\overset{\prime}{R}_4\overset{\prime\prime\prime}{R}+2(\overset{\prime}{R}_4\overset{\prime\prime\prime}{R})$, nur scheint ein kleiner Ueberschuss von Schwefel anzudeuten, dass etwas Cu als CuS vorhanden sei.

Der *manganhaltige Bleiglanz* war ein Aggegat sehr kleiner Würfel. Härte = 2,5. Spec. Gew. = 7,11. Farbe bleigrau, Strich schwarzgrau. Fundort wahrscheinlich Hartenrod bei Gladenbach. Vor dem Löthrohr zeigte er starke Manganreaction.

Das Mineral wurde mit Salpetersäure zersetzt, das $\dot{Pb}$ völlig durch Schwefelsäure, das Eisenoxyd aus der schwach sauren Lösung durch essigsaures Natron und das Manganoxydul zuletzt durch kohlensaures Natron gefällt, der Schwefel theils als solcher, theils als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Ein geringer Silbergehalt wurde durch Abtreiben ermittelt.

Die Analyse ergab in 100 Th. im Mittel aus zwei Versuchen:

S	13,80
Pb	83,52
Fe	0,83
Mn	1,20
Ag	0,14
	99,49

XXIV.
Ueber Chloritoid von Bregratten in Tyrol und Klinochlor von Markt Leugast im Bayreuthischen und über die Scheidung von Eisenoxyd und Eisenoxydul bei diesen und ähnlichen Silicaten.

Vom
Prof. v. **Kobell.**

(A. d. Gel. Anz. d. k. Bayr. Akad. d. Wissensch.)

Ich erhielt im vorigen Sommer einige Mineralien von neuen Fundorten zu Bregratten in Tyrol und erkannte darunter einen Chloritoid, welcher grosse Aehnlichkeit mit dem vom Ural hat. Er ist von schwärzlichgrüner Farbe und kommt mit Quarz vor, welcher ihn oft in ganz feinen Spalten durchsetzt. Ich habe eine Analyse dieser Varietät mit besonderer Berücksichtigung des Gehaltes an Eisenoxyd und Eisenoxydul angestellt und zu diesem Zwecke die bisher gangbaren Methoden näher geprüft. Scheerer hat für ähnliche Silicate, welche nur schwer oder gar nicht von Salzsäure angegriffen werden, die Zersetzung mit concentrirter bis zum Kochen erhitzter Schwefelsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgeschlagen. Ich habe mich überzeugt, dass diese Methode nicht verlässig ist, da, wie sich vermuthen liess, bei Gegenwart von Eisenoxydul die concentrirte Schwefelsäure bei der angegebenen Erhitzung zersetzt und Eisenoxyd gebildet wird. Es bedarf dazu keineswegs ein längeres Kochen oder Abrauchen bis zur Trockne, und natürlich kommt es dann nur darauf an, wie lange man die Behandlung mit der Schwefelsäure fortsetzt, um immer mehr Eisenoxyd zu erhalten. Um darüber einen entscheidenden Versuch zu machen, übergoss ich in einem Glaskolben pulverisirten Eisenvitriol mit einer ziemlichen Menge concentrirter Schwefelsäure, verschloss den Kolben mit einem Glasrohr, welches mit Thon und

Asbest eingepasst wurde und erhitzte ihn bis zum Kochpunkt, ohne es zum eigentlichen Kochen zu treiben. Die Dämpfe leitete ich in verdünnte Salzsäure und erkannte schon an dem Geruche der letztern, dass sich schweflige Säure gebildet habe, so wie noch auffallender daran, dass diese Salzsäure mit Zink viel Schwefelwasserstoff entwickelte, wie der reichliche Niederschlag bewies, welchen das Gas in essigsaurer Bleioxydlösung hervorbrachte. Die Salzsäure und Schwefelsäure waren vorher mit demselben Zink untersucht worden, gaben aber kein Schwefelwasserstoffgas. Durch andere Versuche überzeugte ich mich, dass eine mässig verdünnte Schwefelsäure bei Zuströmen von kohlensaurem Gas ziemlich befriedigende Resultate gebe, die besten erhielt ich aber mit einem Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure, 2 Vol. Wasser und 1 Vol. concentrirter Salzsäure.

Mit dieser Mischung (ich nahm für 4 Grm. Probe 1 Vol. = $^1/_2$ Cub.-Zoll) kochte ich eine Quantität feines Pulver des Chloritoid unter Zuströmen von kohlensaurem Gas, welches in den Kolben geleitet wurde, bis die Flüssigkeit nahe auf die Hälfte eingekocht war, kühlte sie dann mit hineingebrachtem Schnee ab, neutralisirte im Kolben sogleich mit festem kohlensauren Ammoniak und zuletzt mit doppelt kohlensaurem Natron, verdünnte mit ausgekochtem in verschlossenem Gefässe erkalteten Wasser, liess in einem geschlossenen Cylinderglas sedimentiren, filtrirte, dampfte das Filtrat ein, oxydirte mit chlorsaurem Kali etc. Ich erhielt auf diese Weise das Verhältniss im Chloritoid von 0,05 Eisenoxyd und 0,279 Eisenoxydul,

Vergleichend stellte ich einen Versuch nach Hermann's Methode an. Ich erhitzte $2^1/_2$ Grm. Chloritoidpulver mit 10 Grm. fein geriebenem Boraxglas in einer kleinen Retorte von dünnem Glase, und um aller Oxydation durch Luftzutritt vorzubeugen, brachte ich die Röhre der Retorte mit einer Flasche in hermetische Verbindung, in welcher ich vor dem Versuche etwas Phosphor verbrannte und dann verschloss. Es konnte auf diese Weise nur Stickstoff mit der glühenden Masse in Berührung kommen, welchem ich vor kohlensaurem Gas den Vorzug gab, da

dieses möglicherweise hätte zersetzt werden können, wie man es vom geglühten Eisenspath weiss. Das Erhitzen geschah über zwei Weingeistlampen bis zum Erweichen der Retorte, wobei ein Theil der Masse geschmolzen, ein Theil nur zusammengesintert war. Beim Erkalten springt die Retorte gewöhnlich, es wurde daher ein Theil, welcher den Fluss enthielt, abgeschlagen und in einer bedeckten Schaale vollends erkalten lassen. Die Masse wurde dann mit dem anhängenden Glase zerrieben und in einem Kolben mit concentrirter Salzsäure unter Einströmen von Kohlensäure gekocht, dann mit Wasser der Kolben gefüllt, 5—6 dünne Kupferstreifen von 4,9 Grm. Gewicht hineingesteckt und wohl verschlossen. Nach zwei Tagen hatte das Kupfer 0,05 Grm. an Gewicht verloren. Die Flüssigkeit wurde filtrirt, eingedampft, mit chlorsaurem Kali oxydirt, hinlänglich gekocht und mit obigem Kupfer in einen Kolben gebracht und wie vorher verfahren. Es waren 0,30 Kupfer aufgelöst worden, davon sind 0,05 als zur Verwandlung des vorher gebildeten Kupferchlorids in Chlorür abzuziehen, kommen also 0,25 für das Eisen in Rechnung. Es ergiebt sich daraus ein Verhältniss von 0,063 Eisenoxyd zu 0,284 Eisenoxydul (0,316 Oxyd) und wenn man beide Versuche auf gleiche Mengen Eisenoxyd berechnet, so zeigt der Versuch mit der Schwefelsalzsäure 0,279 Eisenoxydul, der Versuch mit Borax und mit der Kupferprobe 0,2695. Die Versuche stimmen also befriedigend überein. Ich möchte aber doch die Hermann'sche Methode unter den erwähnten Cautelen der Behandlung mit Schwefelsalzsäure vorziehen, denn um die letztere mit kohlensaurem Ammoniak zu neutralisiren, bedarf man dessen eine grosse Menge und können beim Auswaschen und Filtriren leichter Fehler entstehen, als bei der Behandlung der mit Borax aufgeschlossenen Masse mit Salzsäure und Kupfer.

Bei der vollständigen Analyse des Chloritoids von Bregratten wurde die Probe mit Kali aufgeschlossen, das Eisen als Oxyd bestimmt und nach den oben angeführten Versuchen das Oxydul berechnet.

Die Analyse gab:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	26,19	13,59	
Thonerde	38,30	17,90	19,69
Eisenoxyd	6,00	1,79	
Eisenoxydul	21,11	4,68	6,00
Talkerde	3,30	1,32	
Wasser	5,50	4,88	

Da im Vergleich mit den andern Analysen des Chloritoids der Gehalt an Kieselerde etwas zu gross ist und wahrscheinlich von fein eingemengtem Quarz herrührt, so ist die Formel nicht ganz genau festzustellen. Sie nähert sich dem Ausdruck:

$$\left.\begin{matrix}\dot{F}e_3\\ \dot{M}g_3\end{matrix}\right\}\ddot{A}l + 2\ddot{A}l\ddot{S}i + 3\dot{H}$$

$$\text{oder } \dot{F}e\ddot{A}l + 2\ddot{A}l\ddot{S}i + \dot{M}g_2\dot{H}_3.$$

Klinochlor.

Der Klinochlor war bisher nur von Chester-County in Pennsylvanien bekannt, ich habe dieses Mineral nun auch in Bayern zu Markt Leugast im Bayreuthischen aufgefunden. Es bildet grossblättrige Massen, welche wie Glimmer in einer Richtung sehr vollkommen spaltbar sind. Der amerikanische Klinochlor kommt zum Theil in dreiseitigen tafelförmigen Krystallen vor, welche über einander geschichtet sind und ganz das Ansehen haben, als wären es Segmente eines Rhomboëders mit der basischen Fläche. Die Untersuchung von Blake*) hat aber gezeigt, dass diese Krystalle zweiaxig sind. Die Blätter des Klinochlors von Markt Leugast zeigen Spaltungsrichtungen nach einem rhombischen Prisma von nahe 120° und brachydiagonal. Im polarisirten Lichte bemerkt man die Ringsysteme zweiaxiger Mineralien, doch fliessen sie manchmal in einander und sind weniger deutlich erkennbar als beim amerikanischen Klinochlor. Da nach Dove einaxige Krystalle zuweilen ähnliche Erscheinungen zeigen, so ersuchte ich Herrn Prof. Ohm einige Platten zu untersuchen. Derselbe erkannte sie aber ebenfalls als zweiaxig.

---

*) Dies. Journ. LV, 121.

Das chemische Verhalten ist bei beiden Mineralien ganz dasselbe.

Vor dem Löthrohr sind sie an dünnen Kanten schmelzbar, etwas über 5 zu einer licht gelblichen Masse. In Borax sind sie mit lebhaftem Brausen auflöslich und geben bei hinlänglichem Blasen ein klares chromgrünes Glas.

Mit Phosphorsalz brausen sie ebenfalls anfangs, dann werden sie ruhig mit Ausscheidung eines Kieselskeletts zu einem chromgrünen Glase aufgelöst, welches beim Erkalten von fein vertheilter Kieselerde etwas getrübt ist.

Mit Soda schmelzen sie unvollkommen zu einer gelblichen Masse.

Im Kolben geben sie Wasser.

Von Salzsäure werden sie nur schwer angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure vollkommen zersetzt. Der Klinochlor von Chester-County ist von W. J. Craw*) analysirt worden. Ein Versuch zur Bestimmung von Eisenoxydul wurde nicht gemacht. Die Analyse gab:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	31,344	16,284	
Thonerde	17,467	8,164	
Eisenoxyd	3,855	1,156	9,848
Chromoxyd	1,686	0,528	
Talkerde	33,440	13,376	
Wasser	12,599	11,190	
	100,391		

Craw berechnet daraus die Formel

$$\dot{Mg}_3\dddot{Si}_2 + 3\dddot{\bar{R}}Si + 9\dot{Mg}\dot{H}$$

$$\text{oder } 2\dot{Mg}_3\dddot{Si} + 3\dddot{\bar{R}}\dddot{Si} + 3\dot{Mg}_2\dot{H}_3.$$

Meine Analyse des Klinochlors von Markt Leugast gab:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	33,49	17,38	
Thonerde	15,37	7,18	
Eisenoxyd	2,30	0,69	8,04
Chromoxyd	0,55	0,17	
Talkerde	32,94	13,17	14,11
Eisenoxydul	4,25	0,94	
Wasser	11,50	10,22	
	100,40		

Die Formel nähert sich dem Ausdruck:

$$3\dot{Mg}_3\dddot{Si} + 2\dddot{Al}\dddot{Si} + 3\dot{Mg}\dot{H}_3$$

*) Dies. Journ. LVI, 313.

und differirt also von der, welche Craw erhalten hat; gleichwohl ist mit Rücksicht auf die physikalischen Eigenschaften anzunehmen, dass beide Mineralien zu derselben Species gehören. Bei dergleichen Silicaten aus ein Paar Analysen Formeln zu berechnen, bleibt immer unsicher, und es ist mit chemischen Differenzen ebenso zu halten, wie mit andern in den Winkeln der Krystalle, im spec. Gewicht, Härte etc. Es muss der Gesammtcharakter in Rechnung gebracht werden, um nicht Unterschiede für wesentlich zu nehmen, welche am Ende nur in den Schwierigkeiten der Beobachtung und Analyse oder in den Unvollkommenheiten der Mittel und des Materials ihren Grund haben. Uebrigens scheinen die chemischen Formeln, wie sie gewöhnlich gegeben werden, nicht in allen Fällen genügen zu können, denn es giebt deren gar manche, wo wesentliche Bruchtheile in den Proportionen mit den einfachen ganzen Zahlen nicht auszugleichen sind, welche gewöhnlich nur für zulässig gehalten werden.

Der Klinochlor von Markt Leugast soll in Serpentin vorkommen.

XXV.
Ueber die Bestimmung von Thonerde und Eisenoxyd.

Von

Prof. Dr. v. Kobell.

(A. d. Gel. Anz. d. k. Bayr. Akad. d. Wissensch.)

Es ist bekannt, wie langsam das vollkommene Auswaschen des Thonerdehydrats von statten geht, welches man aus der Kalilösung bei gewöhnlicher Trennung dieser Erde vom Eisenoxyd erhält und gewiss ist öfters der Thonerdegehalt wegen nicht hinlänglichen Auswaschens etwas zu hoch bei den Analysen angegeben worden. In einem Falle, wo ich bei einer Analyse einen Ueberschuss erhielt

untersuchte ich die bestimmte Thonerde, zerrieb sie mit Wasser und versetzte das Wasser mit Silberauflösung, wobei ich eine Trübung von Chlorsilber erhielt. In Folge dieser Beobachtung schien es mir wahrscheinlich, dass man das Auswaschen obigen Thonerdehydrats abkürzen und auf einfacherem Wege zu einer genauen Bestimmung der Erde gelangen könne. Es wurde eine Quantität Thonerdehydrat auf gewöhnliche Weise aus der Kalilösung gefällt und filtrirt. Nachdem einige Mal Wasser aufgegossen war, liess ich das Präcipitat trocknen und erhitzte es dann mit dem Filtrum im Platintiegel bis zum anfangenden Glühen. Dann zerrieb ich die spröde gewordene Masse mit Wasser und filtrirte abermals. Das Auswaschen (a) ging nun sehr schnell von statten und dann wurde die Erde scharf geglüht und gewogen. Sie wog 0,53 Grammen. In Schwefelsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und wieder bestimmt, war das Gewicht ganz dasselbe. Das Waschwasser von (a) dampfte ich ab und erhielt eine beträchtliche Menge Chlorkalium, welches sich aber ganz frei von Thonerde erwies. Das Auswaschen des Thonerdehydrats ist wegen der gallertartigen Beschaffenheit des Niederschlags schwierig; durch Trocknen und Erhitzen, wie angegeben, wird ihm der grösste Theil des Wassers entzogen und dann lässt sich die zerriebene Erde wie Sand auswaschen. Bei der hiezu nöthigen anfangenden Rothglühhitze wird aber das beigemengte Chlorkalium nicht zersetzt. Eben so kann man mit dem Eisenoxyd verfahren, welches zur Trennung der Thonerde mit Kalilauge behandelt wurde. Die gewöhnliche Vorschrift ist, dasselbe in Salzsäure aufzulösen und durch Ammoniak zu fällen und dann erst zu bestimmen. Dabei findet leicht ein Verlust statt. Man kann aber so erhaltenes Eisenoxyd ohne Wiederauflösen in Salzsäure etc. unmittelbar mit dem Filtrum zum Glühen erhitzen, dann mit Wasser zerreiben und nun von der kleinen Menge Kali durch Auswaschen auf dem Filtrum leicht und schnell befreien. Eine so bestimmte Quantität, wieder in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, zeigte im Gewicht nicht die geringste Differenz.

XXVI.
Produkte der Destillation des Guajakharzes.

Von
C. Völckel.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 41. 345.)

Die beiden Oele, welche sich bei der trocknen Destillation des Guajakharzes bilden, hat der Verf. näher untersucht und nennt das leichtere *Guajol*, für das schwerere aber behält er den Namen *Guajacol* bei.

Das Guajakharz schmilzt ziemlich leicht, giebt zuerst Wasser, dann ein gelbes Oel von durchdringendem Geruch, leichter als Wasser, endlich ein dickflüssiges, gelbbraunes, schweres Oel. In der Retorte bleibt poröse Kohle zurück.

Das *Guajol*, nochmals mit Wasser destillirt und über Chlorcalcium entwässert, beginnt, für sich destillirt, unter 100° C. überzugehen, kocht etwas über 100°, zwischen 115 bis 125° C. geht der grösste Theil des Oels über. Das Produkt wurde mehrmals umdestillirt und das zwischen 115—120° Uebergehende in zwei Antheilen aufgefangen, die folgende Zusammensetzung in 100 Th. hatten:

C	69,87	69,95
H	9,43	9,38
O	20,70	20,67

Dafür würde die einfachste Formel sein $C_9H_7O_2$, welche in 100 Th. verlangt:

C	70,13
H	9,10
O	20,77

Das Guajol ist selbst nach wiederholten Destillationen gelb gefärbt und zersetzt sich stets zu einem geringen Theil, denn es bleibt immer ein gelbbrauner Körper in der Retorte zurück. Es riecht stark, eigenthümlich, schwach bittermandelartig, schmeckt stechend brennend und hat 0,871 spec. Gew. bei 15° C. In Wasser ist es nur sehr wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen

löslich. Säuren und Alkalien verändern dasselbe leicht, Salpetersäure verharzt es, Schwefelsäure ($\dot{H}\ddot{S}$) löst es mit braunrother Farbe und verbindet sich damit, salzsaures Gas wird nur wenig aufgenommen und färbt das Oel dunkler. Chlorgas verwandelt es in ein schweres gelbes Oel.

Mit Kalilösung geschüttelt wird das Guajol augenblicklich entfärbt, aber gleich darauf färbt sich das unterstehende Kali röthlich, dann blau-violett, endlich gelb- oder rothbraun. Das Oel selbst färbt sich zuerst röthlich, hierauf violett und blau; schüttelt man dann um, so geht die blaue Farbe in eine carmoisinrothe über. Schliesslich verwandelt sich das Oel in ein Harz, welches gelb, braungelb, gelbbraun oder rothbraun erscheint, in Kali und Weingeist sich löst.

Mit ein wenig und stark verdünnter Kalilauge destillirt geht das Guajol wieder gelb gefärbt über. Die Ausbeute aus dem Harz an Guajol beträgt aus 3 Pfund ungefähr 50 Grm.

Guajacol ist der Hauptantheil der Zersetzungsprodukte des Guajakharzes. Sobrero gab für dieses Oel, welches er Pyroguajaksäure nennt, die Formel $C_{15}H_9O_4$, Pelletier und Deville, die es Guajacylwasserstoff nennen (s. dies. Journ. XXXIII, 316), die Formel $C_{14}H_8O_4$.

Der Verf. stellte dasselbe folgendermaassen rein dar: Das rohe Guajacol wurde in Kalilauge gelöst und mit Wasser verdünnt so lange gekocht, als noch leichtes gelbes Oel überging. Aus dem Rückstand, der mit verdünnter Schwefelsäure beinahe abgesättigt war, destillirte man das Guajacol mit den Wasserdämpfen ab und verfuhr mit dem Destillat noch ein Mal so. Es lässt sich nicht gut durch Chlorcalcium, aber durch Stehen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe entwässern.

Das so erhaltene Oel färbt sich an der Luft gelb, beginnt etwas über 100° C. zu kochen, indem ein wenig Wasser übergeht und der Siedepunkt steigt bis 230°. Bei 203—210° ging $^1/_3$, bei 210—220° die Hälfte, das Uebrige bis 230° über; im Rückstand blieb jedoch ein wenig gefärbtes Oel. Das Destillat war farblos.

Das bei 203—210° C. Uebergegangene hat 1,119 spec. Gew. (I.)
„ „ 210—220° C. „ „ 1,116 „ „ (II.)
„ „ 220—230° C. „ „ 1,091 „ „ (III.)

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	
			a.	b.
C	68,84	68,88	69,06	69,17
H	6,66	6,97	7,60	7,59
O	24,50	24,15	23,34	23,24

Analyse III. zeigt, dass noch eine geringe Menge eines fremdartigen Oeles von geringerem spec. Gew. und höherem Siedepunkt beigemengt ist, welches auch die Färbung an der Luft und bei der Destillation bedingt. Es wurde daher I. und II. wiederholt fractionirt destillirt, das bei 206 bis 210° C. Erhaltene öfters umdestillirt und der zwischen 203 bis 205° C. übergegangene Antheil analysirt.

Das so gereinigte Guajacol war vollkommen farblos, stark lichtbrechend, von starkem Geschmack, ähnlich dem des Nelkenöls, unveränderlich an der Luft, von 1,125 spec. Gew. bei + 16° C., leicht löslich in Alkohol und Aether, ein wenig in Wasser, mit russender Flamme brennbar, destillirte unverändert über und hatte folgende Zusammensetzung:

			Berechnet.
C	68,89	68,96	69,23
H	6,36	6,43	6,15
O	24,73	24,61	24,62

entsprechend der Formel $C_{15}H_8O_4$.

Die Bleiverbindung, dargestellt durch Fällen der ammoniakalischen Lösungen von Guajacol mit Bleizucker, bestand bei 100° getrocknet aus $Pb_2C_{15}H_8O_4$.

Das Guajacol verbindet sich auch mit andern Basen, mit concentrirter Kali- und Ammoniaklösung erstarrt es zu weissen Massen. Es löst sich in Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure; von Salpetersäure, auch verdünnter, wird es wie von andern oxydirenden Substanzen in ein rothbraunes Harz verwandelt.

Mit Chlor giebt es unter Salzsäureentwicklung einen krystallinischen Körper, der aber bei längerem Durchleiten

von Chlor wieder verschwindet; zuletzt entsteht ein zähes rothbraunes Harz.

Aus dem genannten Verhalten schliesst der Verf., dass das Guajacol nicht, wie Pelletier und Deville meinen, dem Bittermandelöl oder der salicyligen Säure, sondern dem Kreosot nahe stehe.

Nachschrift.

Pelletier und Deville erhielten bei der Destillation des Guajaks auch ein festes in Blättchen krystallisirendes Produkt, dessen Herr Völckel nicht erwähnt. Bei einigen in meinem Laboratorio angestellten Versuchen wurde derselbe in kleiner Menge neben den flüssigen Produkten erhalten. Einer meiner Schüler, Herr Ebermayer, ist mit näherer Untersuchung des Körpers beschäftigt, deren Resultate später mitgetheilt werden sollen. E.

XXVII.
Neue organische Basis im Gewebe der Thymusdrüse.

E. v. Gorup-Besanez (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, pag. 114) zog vom Fett befreite Kalbsbriesen (*Glandula Thymus*) mit kaltem Wasser möglichst vollständig aus und erhielt eine röthliche trübe stark saure Flüssigkeit, die im Wasserbade ein braunes Eiweisscoagulum abschied. Das Filtrat davon wurde mit Baryterdelösung völlig gefällt, wobei phosphorsaure und schwefelsaure Baryterde ausfiel, und das Filtrat von diesen im Wasserbade eingedampft. Es schieden sich caseïnähnliche Häute ab, die eine organische Substanz und kohlensauren Baryt enthielten, und der syrupsdicke Rückstand gab nach monatelangem Stehen keine Krystalle von Kreatin; eben so wenig liess sich darin Kreatinin oder Inosinsäure entdecken.

Als derselbe mit Alkohol versetzt und geschüttelt wurde, setzte sich ein brauner Syrup zu Boden, der nach

Abgiessen der überstehenden klaren Lösung von Neuem mit Alkohol behandelt nur eine geringe Menge körnig breiigen Rückstand liess. Die alkoholischen Lösungen lieferten beim Verdunsten körnig krystallinische, weiche Absätze, die mit starkem Weingeist gekocht sich bis auf ein wenig Kochsalz völlig lösten und beim Erkalten des Alkohols als schneeweisse, seidenglänzende Nadeln sich ausschieden.

Diese sind eine organische Basis, welche der Verf. *Thymin* nennt. Eine Analyse davon konnte bis jetzt nicht angestellt werden (der Verf. erhielt aus 21 Pfund Drüsen nur 0,2 Grm. Thymin), die Eigenschaften derselben, die er studirt hat, sind folgende:

Weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, geruch- und geschmacklos. Auf Platinblech verbrennt das Thymin mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme ohne Rückstand. In einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt bildet sich ein weisses Sublimat, welches stärker erhitzt zu einer braunen Masse schmilzt, und diese erstarrt krystallinisch. Beim Glühen entweichen alkalisch reagirende Dämpfe mit blausäure-ähnlichem Geruch. In Wasser ist Thymin sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol sehr wenig, in Aether wie es scheint gar nicht. In Kali löst es sich ohne Ammoniakentwicklung, mit Kalkhydrat und Wasser giebt es auch kein Ammoniak. In Ammoniak löst es sich ebenfalls. Die wässrige Lösung bläut Lakmuspapier nicht, aber das Thymin in Substanz auf feuchtes Lakmuspapier gelegt. Die Basis ist schwefelfrei, fällt nicht $\dot{A}g\ddot{\bar{N}}$, HgCl und ZnCl, reducirt nicht das Kupferoxyd aus dem $\dot{C}u\ddot{\bar{S}}$ mit Hülfe von Kali, hält auch Kupferoxyd unter diesen Umständen nicht in Lösung.

Es verbindet sich Thymin mit Säuren und Platinchlorid zu krystallinischen Verbindungen, von denen das *chlorwasserstoffsaure* Salz in vierseitigen kurzen Prismen, das *schwefelsaure* in breiten sechsseitigen Tafeln gewonnen werden; beide verwittern und das salzsaure scheint dabei einen Theil seiner Säure zu verlieren.

In Salpetersäure löst sich Thymin mit gelber Farbe; die Lösung giebt beim Verdunsten feine lange Prismen, ob eine Verbindung oder ein Zersetzungsprodukt ist unbekannt.

Thymin-Platinchlorid scheidet sich in gelben octaëdrischen Körnern aus, die in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind, wenn salzsaures Thymin und Platinchlorid in concentrirten Lösungen vermischt werden.

Im Uebrigen zeigt das Thymin viel Aehnlichkeit mit dem Alanin, unterscheidet sich aber von diesem durch seine Geschmacklosigkeit und das Verhalten seiner Salze, namentlich der Platinverbindung.

XXVIII.

Ueber den Kaffe als Getränk in chemisch-physiologischer Hinsicht.

Von

Dr. Julius Lehmann.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 205. 275.)

Um den Einfluss des Kaffes auf die Ernährung, womit sich frühere Forscher mit so entgegengesetzten Resultaten beschäftigt hatten, zu ermitteln, hat es der Verf. am geeignetsten gehalten, seine Aufmerksamkeit auf drei Hauptbestandtheile des Urins zu richten und deren relative Mengen bei Individuen, die einer Diät mit Kaffe und ohne Kaffe unterworfen wurden, festzustellen. Die Bestandtheile des Urins sind Chlornatrium, Harnstoff und Phosphorsäure.

Zwei Männer, von denen der eine, G. M., 32 Jahre alt, sehr gesund und von 102 Pfund Körpergewicht, der andere, H. S., 28 Jahre alt, gesund und von 141 Pfund Körpergewicht, wurden auf eine ganz gleichmässige Diät gesetzt; sie erhielten Morgens 8 Loth Weissbrod mit

Butter, Mittags 12 Loth Fleisch (H. S. 15 Loth) als Beefsteak mit 8 Loth Reis in Wasser gekocht und 8 Loth Brod, Abends 24 Loth Brod mit Butter. Als Getränk nahmen sie 5—6 Gläser Wasser und Abends 2 kleine Gläser einfaches Bier. Diese Diät wurde als Vorbereitung zu der Diät mit Kaffe einige Wochen angehalten und dann in derselben Weise fortgesetzt mit dem Unterschied, dass statt der beiden Gläser Wasser des Morgens und Mittags eine Kaffeabkochung von je $1^1/_2$ Loth Bohnen verabreicht wurde.

Als die beiden Leute die vorgeschriebene Diät angefangen, empfanden sie da sie sonst Kaffe zu trinken gewohnt waren, ein Gefühl von Nüchternheit und Schwäche und in den ersten Tagen wurde der Urin trübe und alkalisch. Diese Störungen verminderten sich zwar nachmals, verschwanden aber bei dieser Diät nicht wieder gänzlich; der Urin wurde jedoch wieder normal (sauer und weingelb). Nachdem dieses stattgefunden, wurden die Quantitäten des in je 24 Stunden entleerten Harns ermittelt, sammt dem Gehalt der drei Bestandtheile. Es fand sich dabei, dass im Mittel

G. M. pro Tag 1444 C.-C. Urin mit 4,14 $\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}$, 9,363 NaCl und 27,232 Harnstoff,

H. S. pro Tag 1635 C.-C. Urin mit 4,421 $\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}$, 9,865 NaCl und 31,298 Harnstoff

ausschieden.

Als beide nun die Kaffediät begannen, verschwand ihnen das Gefühl der Nüchternheit und Schwäche, der Harn blieb normal, sauer und weingelb. Er betrug im Mittel in 24 Stunden:

bei G. M. 1512 C.-C. mit 3,105 $\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}$, 6,951 NaCl und 20,695 Harnstoff,

bei H. S. 2005 C.-C. mit 3,001 $\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}$, 8,819 NaCl und 21,888 Harnstoff.

In den ersten Tagen dieser Diät sprach sich die Einwirkung des Kaffeabsuds bei Beiden nicht aus, bei H. S. erst am 6ten, bei G. M. am 7ten Tage. Es vermehrte sich dann die Quantität des Harns und die drei festen Bestand-

theile verminderten sich, woraus der Verf. eine Verlangsamung des Stoffwechsels erschliesst.

Um die Wirkungen stärkerer Dosen des Kaffes zu prüfen, wurde jenen Individuen früh und Nachmittags Kaffeabkochung von je 3 Loth Bohnen gereicht. Da stellte sich sehr vermehrte Herzthätigkeit, rascher Puls, Schweiss, Angst und Schwindel ein, später Hinfälligkeit und Schlaf.

Noch war zu entscheiden, von welchem der Bestandtheile, ob vom Caffeïn oder dem empyreumatischen Oel des Kaffes die Verlangsamung des Stoffwechsels bewirkt werde, und deshalb wurde G. M. in die Normaldiät zurückversetzt, bis die drei Stoffe des Harns ihren frühern Höhepunkt wieder erreicht hatten, und hierauf erhielt er täglich 4 Gran Caffeïn. Die anfänglich wieder eingetretene Nüchternheit verminderte sich nach dem Caffeïngenuss zwar, aber nicht so wie beim Kaffegenuss. Die Ausscheidung des Urins betrug pro 24 Stunden:

1928 C.-C. mit 3,768 $\overset{..}{P}$, 9,546 NaCl und 24,088 Harnstoff.

Das Caffeïn verlangsamte also anscheinend den Stoffwechsel, aber nicht so wie beim Kaffe. Dabei wurde ausserdem vermehrte Herzthätigkeit wahrgenommen.

Als G. M. hierauf 8 Gran Caffeïn einnahm, trat frequenter Puls, starke Herzthätigkeit, Zittern, fortwährender Drang zum Uriniren, wobei nur wenig Harn abging, ein und später Verwirrung, Visionen und ein fester Schlaf.

Ein anderes Individuum erhielt bei gleichmässiger Diät täglich 6 Gran Caffeïn und nachdem 8 Tage die Untersuchung ausgesetzt, begann sie von Neuem.

Das Ergebniss war:

Diät ohne Caffeïn:

Täglicher Harn	1200 C.-C.	mit 7,79 NaCl,	3,91 $\overset{..}{P}$,	25,15 $\overset{+}{\text{Ur.}}$
„ „	1250 „	„ 6,98 „	3,85 „	25,01 „

Diät mit Caffeïn:

Täglicher Harn	1340 C.-C.	mit 6,89 NaCl,	3,705 $\overset{..}{P}$,	22,23 $\overset{+}{\text{Ur.}}$
„ „	1276 „	„ 6,79 „	3,69 „	20,80 „

Die Bestimmung der drei Bestandtheile im Harn wurde nach der jüngst von Liebig empfohlenen Titrirmethode (s. dies. Journ. LX, p. 436) bewerkstelligt.

Um die Wirkung der empyreumatischen Oele des Kaffes auf den Organismus kennen zu lernen, versetzte der Verf. den G. M. wieder in die Normaldiät, und gab ihm nachher jene Oele statt Wasser zu trinken. Sie wurden erhalten, indem geröstete Kaffebohnen so lange mit Wasser destillirt wurden, bis der Rückstand geruchlos geworden. Vier Gläser enthielten ungefähr das Oel aus 4 Loth Bohnen, und so viel erhielt G. M. täglich. Der Harn enthielt darauf im Mittel pro Tag in

1789 C.-C. Urin 3,479 $\overset{\therefore}{P}$, 10,307 NaCl, 20,271 Harnstoff.

Die Wirkung war: angenehme Aufregung, gelinder Schweiss, Verschwinden des nüchternen Gefühls. Die starke Verminderung der festen Bestandtheile, hauptsächlich des Harnstoffs, scheinen eine noch kräftigere Verlangsamung des Stoffwechsels anzudeuten, als das Caffeïn bewirkte. Wurde die Dosis der Oele verdoppelt, so traten Congestionen und Schlaflosigkeit ein. Bei andern Individuen wirkten dieselben auf Stuhlentleerungen.

Aus seinen Untersuchungen zieht nun der Vf. folgende Resultate:

1) Der Genuss von Kaffeabkochung bringt zwei schwer zu vereinende Wirkungen auf den Körper hervor: Verlangsamung des Stoffwechsels und grössere Thätigkeit des Nerven- und Gefässsystems.

2) Belebung der Thätigkeit des Geistes, allgemeines Gefühl von Wohlbehagen und Aufheiterung tritt durch die „gegenseitige Modification der speciellen Wirkungen des empyreumatischen Oels und Caffeïns“ ein.

3) Die Verlangsamung des Stoffwechsels ist hauptsächlich Wirkung des empyreumatischen Oels; das Caffeïn wirkt aber auch so, wenn grössere Quantitäten davon genommen werden.

4) Vermehrte Herzthätigkeit, Zittern, Harndrang, Kopfweh, eigenthümlicher berauschter Zustand und Delirien sind Wirkung des Caffeïns.

5) Vermehrte Function der Schweissdrüsen und Nieren, beschleunigte Darmbewegung, erhöhte Thätigkeit des Verstandes, Congestionen, Unruhe und Schlaflosigkeit werden durch das empyreumatische Oel hervorgerufen.

XXIX.
Untersuchungen über die Vegetation.

Von

Boussingault.

(Im Auszuge aus *Compt. rend. XXXVIII, 580.*)

Die Frage, ob die Vegetabilien den gasförmigen Stickstoff der Luft in ihrem Organismus fixiren, ist nicht allein für die Physiologie von Interesse, sondern die Beantwortung derselben muss auch über die Theorie der Fruchtbarkeit des Bodens Licht verbreiten. Wenn das Stickstoffgas nicht assimilirbar ist, sondern nur gewissermassen die Einwirkung des Sauerstoffs, dem es beigemischt ist, mässigt, so spielen offenbar in dem Dünger die organischen Substanzen, welche den Pflanzen in Folge freiwilliger Zersetzung die Elemente der stickstoffhaltigen Bestandtheile zuführen, eine wichtige Rolle. Wird dagegen der Stickstoff während der Vegetation fixirt, und wird er somit zu einem integrirenden Theile der Vegetabilien, so muss man annehmen, dass die befruchtenden Eigenschaften des Düngers grösstentheils auf den mineralischen Bestandtheilen desselben, den phosphorsauren und kohlensauren Erden und Alkalien, beruhen. Denn der Stickstoff würde dann den Pflanzen durch die atmosphärische Luft in mehr als hinreichender Menge zugeführt werden.

Schon vor langer Zeit, als die eudiometrischen Methoden erfunden wurden, glaubte man während der Entwicklung einer Pflanze eine deutliche Stickstoffabsorption zu erkennen; später konnte jedoch Théod. de Saussure

bei Anwendung genauerer Methoden diese Absorption nicht nachweisen; aus seinen Untersuchungen schien sogar hervorzugehen, dass eine schwache Aushauchung von Gas stattfinde; und wenn diese Erscheinung noch einigen Zweifeln unterworfen blieb, so lag das nur darin, dass die manometrischen Methoden Saussure's bei einer ziemlich bedeutenden Veränderung des Volumens oder der Zusammensetzung der Atmosphäre, welcher die Pflanze ausgesetzt war, keine sehr genauen Resultate geben. Diese Methoden genügen z. B. hinlänglich, wenn es sich handelt, die Zersetzung der Kohlensäure durch die grünen Theile der Pflanzen nachzuweisen, weil sich die Einwirkung der Sonnenstrahlen unmittelbar durch die Sauerstoffentwicklung kund giebt. Allein die manometrische Methode ist fast immer unzureichend, wenn zu entscheiden ist, ob eine von mehreren Litern Luft umgebene Pflanze einige Cubikcentimeter Gas absorbirt oder ausgehaucht hat. Als ich daher vor einigen Jahren die Thatsachen zusammenstellte, die der Annahme, dass die Pflanzen den Stickstoff aus der Atmosphäre aufnehmen, günstig sind oder ihr widersprechen, fand ich, dass die Frage noch als unentschieden zu betrachten sei. Um dieselbe zu lösen, musste ich einen von dem bisher eingeschlagenen ganz verschiedenen Weg verfolgen. Ich verglich die Zusammensetzung der Samen mit der Zusammensetzung der Ernten, die nur auf Kosten des Wassers und der Luft erhalten worden waren. Die Pflanze entwickelte sich in einem zuvor bis zur Entfernung aller Spuren organischer Substanzen geglühten Boden, der mit destillirtem Wasser begossen wurde. Es stellte sich heraus, dass die Pflanze während ihrer Entwicklung ihren Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff vermehrt hatte.

Folgende Tabelle giebt die 1836 und 1837 hinsichtlich des Stickstoffs erhaltenen Resultate an:

Pflanze.	Dauer der Pflanze	Gewicht des Korns. Grm.	Gewicht der Ernte. Grm.	Stickstoff im Korn. Grm.	Stickstoff in der Ernte. Grm.	Zunahme oder Verlust an Stickstoff. Grm.
Klee	2 Monate	1,576	3,220	0 110	0,120	+0,010
Klee	3 „	1,632	6,288	0,114	0,156	+0,042
Weizen	2 „	1,526	2,300	0,044	0,040	—0,003
Weizen	3 „	2,018	4,260	0,057	0,060	+0,003
Erbsen	3 „	1,211	4,090	0,047	0,100	+0,053

Man sieht also 1) dass der Klee und die Erbsen unter dem blossen Einflusse der Luft und des Wassers, abgesehen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, eine durch die Analyse bestimmbare Menge Stickstoff aufgenommen haben; 2) dass der Weizen zwar ebenfalls Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff der Luft entzogen hat, dass aber weder eine Zunahme noch ein Verlust an Stickstoff durch die Analyse nachgewiesen werden kann. Daraus geht jedoch noch nicht hervor, dass der Weizen überhaupt nicht im Stande sei, Stickstoff aufzunehmen. Ueber den Ursprung des unter diesen Umständen assimilirten Stickstoffs konnte die Analyse keinen Aufschluss geben, denn derselbe konnte unmittelbar in den Organismus der Pflanzen übergegangen sein, oder er konnte, wie Théodore de Saussure meint, aus Ammoniakdämpfen herrühren, von welchen die Atmosphäre nie ganz frei ist, wenn sie dieselben auch nur in überaus geringer Menge enthält. Zufolge meiner 1838 ausgeführten Untersuchungen war demnach zu entscheiden, ob der Stickstoff, den eine Pflanze assimilirt, welche in von organischen Substanzen befreitem Boden gezogen wird, aus Stickstoffgas oder aus Ammoniak hervorgeht. Die Versuche, die hierüber angestellt wurden, führten zu ganz widersprechenden Schlüssen.

Bedenkt man, wie gering die Menge der stickstoffhaltigen Substanzen ist, welche eine Pflanze auf sterilem Boden selbst während mehrerer Monate aufnimmt, so kann man eine Absorption des Stickstoffgases aus der Luft kaum annehmen. Denn wird das Gas absorbirt, so sieht man nicht ein, warum die Assimilation so gering ist, da doch der Stickstoff in der atmosphärischen Luft vorwaltet. Die geringe Menge des assimilirten Stickstoffs erklärt sich besser, wenn man annimmt, dass derselbe nur von Am-

moniakdämpfen herrührt, denn, da die Atmosphäre nur Spuren von kohlensaurem Ammoniak enthält, kann sie der Pflanze nur eine beschränkte Menge stickstoffhaltiger Elemente zuführen.

Um zu entscheiden, ob der aufgenommene Stickstoff von dem Stickstoffgas der Luft herrührt, könnte man zunächst daran denken, einen Apparat zu construiren, in welchem die Pflanze in ammoniakalischer Luft wächst; dieselbe müsste natürlich ununterbrochen erneuert werden, um die als Quelle für den Kohlenstoff dienende Kohlensäure der Pflanze immer zuzuführen.

Allein es ist zu fürchten, dass eine ähnliche Einrichtung die gewünschte Sicherheit nicht vollkommen darbietet; denn wenn die Luft mit grosser Geschwindigkeit durch den Apparat strömt, was doch geschehen muss, wenn man nicht Kohlensäuregas hinzufügen will, so ist man nicht sicher, dass alle Ammoniakdämpfe und alle organischen Körperchen in dem Reinigungsapparate zurückgehalten werden, welcher natürlich aus einem System von Röhren mit Schwefelsäure und Bimsstein bestehen muss. Und gesetzt auch, die Luft würde vollständig gereinigt, und es würde trotzdem während der Vegetation Stickstoff aufgenommen, so könnte man doch streng genommen nur schliessen, dass dieser Stickstoff nicht von Ammoniak herrühre; denn um annehmen zu können, dass er als Stickstoffgas in der Luft enthalten war, wäre zu beweisen, dass die Atmosphäre, abgesehen von den flüchtigen Ammoniakverbindungen und den Stäubchen organischen Ursprungs, nicht noch andere Principien enthalte, deren Menge zu gering ist, um auf dem gewöhnlichen Wege der Analyse nachgewiesen zu werden, die aber doch fähig sind, zur Bildung der stickstoffhaltigen Substanzen in den Pflanzen beizutragen. Also nur für den Fall, dass der Versuch zeigte, dass eine Assimilation nicht stattfindet, würde die Methode als genügend betrachtet werden können.

Deshalb habe ich es vorgezogen, die Pflanze in einer Atmosphäre vegetiren zu lassen, die nicht erneuert wurde. Meine Versuche begannen 1851 und dauerten bis 1853.

Die Versuche von 1851 bis 1852 habe ich in Apparaten ausgeführt, die dem eben beschriebenen ähnlich waren. Die Körner wurden in zerbröckelten Bimsstein gelegt, von welchem die zu feinen Theilchen abgesiebt waren, und den man zuvor gewaschen, geglüht und unter Beobachtung der früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln wieder hatte erkalten lassen. Zu dem Bimssteinboden fügte ich immer nach dem Glühen Düngerasche, die durch Einäscherung bei niedriger Temperatur erhalten worden war. Der Dünger wurde zuerst klein gehackt, gut gemischt, getrocknet und dann verbrannt. Steht es nun fest, dass der Dünger allen Pflanzen vortheilhaft ist, so enthält natürlich die Asche desselben alle Mineralsubstanzen, welche die Pflanze nöthig hat. Die Menge wechselte mit dem Volumen des Bodens, und in der Regel wurde noch Asche der Samenkörner, mit welchen man den Versuch anstellte, hinzugesetzt.

Der Bimsstein wurde mit ammoniakfreiem Wasser befeuchtet und 24 Stunden, bevor man das Korn in denselben legte, unter eine Glocke gestellt.

Das Hauptprincip der Methode besteht, wie schon gesagt, in der Bestimmung des Stickstoffgehalts eines Samenkorns und des Stickstoffgehalts einer Pflanze, welche aus einem ähnlichen Korne entsprossen, und bei deren Vegetation aller Zutritt stickstoffhaltiger organischer Substanzen abgehalten war. Es handelt sich darum, durch die Analyse zu bestimmen, ob der Ertrag einen gleichen oder einen grösseren Stickstoffgehalt hat, als das Samenkorn.

Ausser der Ernte wurde auch der Stickstoff der Pflanze bestimmt, ferner der des Bodens und selbst der des Topfes, welcher in Folge seiner Porosität Wasser, das organische Substanzen aufgenommen hat, absorbirt und zurückhält.

Die Pflanze wurde, nachdem sie im Luftbade bei geringer Wärme getrocknet war, mittelst einer Scheere in sehr kleine Stückchen zerschnitten. Werden diese innig unter einander gemengt, so kann man einen Theil derselben analysiren, und dann den Stickstoffgehalt der Gesammtmenge berechnen. So verfährt man gewöhnlich, und so verfuhr auch ich anfangs; allein jetzt glaube ich diese

Methode einer Kritik unterwerfen zu müssen. Bei einer noch so feinen Zertheilung und innigen Mischung ist die Masse doch nicht homogen genug, um hier, wo es sich um ganz besondere Genauigkeit handelt, annehmen zu können, dass ein Theil derselben die Zusammensetzung der Gesammtmenge repräsentirt. Es ist zweckmässiger, die ganze Ernte zu analysiren, indem man grosse Verbrennungsröhren anwendet, und nöthigenfalls die Substanz in einzelnen Portionen verbrennt. Dies Verfahren habe ich bei meinen Untersuchungen angewendet. Der Fehler, mit welchem das Resultat behaftet ist, ist dann einfach derjenige, welchen die Operation mit sich bringt; er wächst aber nicht um das 3-, 4- oder 10-fache, was geschieht, wenn man nur $^1/_3$, $^1/_4$ oder $^1/_{100}$ der ganzen Pflanze analysirt. Besonders bei der Bestimmung des Stickstoffgehaltes derjenigen Theile, welche in dem Boden, der die Wurzeln enthält, zerstreut sind, ist es von Wichtigkeit, grosse Mengen der Substanz in Anwendung zu bringen. Ich habe mittelst grosser böhmischer Glasröhren die Gesammtmenge oder grosse Mengen des Bodens analysiren können, so dass sich der Fehler im ungünstigsten Falle verdreifachte. Analysirt man dagegen z. B. nur 1 Grm. der Substanz und wiederholt die Operation zwei oder drei Mal, so kann man zu einem höchst irrthümlichen Resultat gelangen, da der getrocknete Boden oft fast 1 Kilogramm wiegt. Der Fehler, und keine Analyse ist frei von demselben, multiplicirt sich demnach mit 333 oder 500, und wenn er nur ein halbes Milligramm beträgt, so kann die Menge des in dem Boden gefundenen Stickstoffs um 0,15 bis 0,25 Grm. von der wirklich in demselben vorhandenen differiren. Es würde besser sein, den im Bimsstein und in den Gefässen zurückgehaltenen Stickstoff gar nicht in Rechnung zu bringen; denn war die Pflanze nicht welk geworden, hatte sie keine Blätter verloren und wurden die Reste der Wurzeln sorgfältig ausgesucht, so ist die Menge der im Boden bleibenden Substanz sehr gering, und die Menge des Stickstoffs derselben kann die Resultate, die sich aus der Vergleichung der Analysen von dem Samen und den Ernten ergeben, unmöglich verändern.

[illegible] ich habe bei Bestimmung dieser Verhältnisse acht bis zehn Bestimmungen der einzelnen Substanzen in derselben Röhre vorgenommen.

Mit ganz besonderer Vorsicht habe ich die Austreibung des Ammoniaks vorgenommen, die man zu Ende jeder Analyse durch die Zersetzung von im hintern Theile der Röhre sich befindender Oxalsäure bewerkstelligt. Diese Manipulation kann, wenn sie nicht in gehöriger Weise vorgenommen wird, die Resultate wesentlich verändern. Der Verlust an Stickstoff, der durch ein zu geringes Austreiben veranlasst wird, ist um so bedeutender, je stickstoffreicher die Substanz ist, oder, bei gleichen Stickstoffmengen, je weniger die Substanz organische Materien enthält, welche fähig sind, Wasserstoffgas und Wasserdampf zu bilden; denn offenbar wird das Ammoniak durch den entweichenden Dampf mit fortgerissen. Zahlreichen Versuchen zufolge, die ich angestellt habe, glaube ich, dass 1 Grm. Oxalsäure nicht immer genügt, um alles Ammoniak auszutreiben, wenn man eine Substanz mit 3 bis 4 p.C. Stickstoff analysirt; bei diesen Versuchen habe ich durchgängig wenigstens 2 Grm. Oxalsäure angewendet.

[illegible] man in einem Boden, der keine organischen

Substanzen, wohl aber Düngerasche enthält, und den man mit ammoniakfreiem Wasser begiesst, Körner von guter Qualität dicht säet, und das Gefäss mit der Saat sogleich in eine abgeschlossene Atmosphäre bringt, die mit einer geeigneten Menge Kohlensäure versehen ist, so beobachtet man folgende Erscheinungen: Alle Samenkörner keimen; zu einem gewissen Zeitpunkte sind die Farbe der Blätter, die Dicke und Festigkeit der Stiele, kurz die Lebhaftigkeit der Vegetation ganz wie bei einer Cultur in fruchtbarem Boden. Wollte man jedoch hieraus schliessen, dass die Pflanzen in der sie umgebenden Atmosphäre und dem Wasser, das ihnen zugeführt wurde, alle zu ihrer Entwicklung dienenden Bestandtheile gefunden haben, so dürfte man einen Irrthum begehen, der sich bei der Analyse deutlich herausstellen würde. Haben die Pflanzen eine grosse Kraft erreicht, so sind sie in der That nicht aus einem sterilen Boden entsprossen. Man darf sie nur zählen, um zu finden, dass ihre Zahl viel geringer ist, als die der gesäeten Körner; es würde nicht Platz für alle gewesen sein, und diejenigen, welche verkümmert sind, haben den andern zur Düngung gedient. In diesem Falle wird der Versuch, obschon interessant, verwickelt, wie ich in diesem Berichte nachweisen werde; der Boden hält natürlich eine bedeutende Menge organischer Substanz zurück, und man ist nicht mehr im Stande zu beurtheilen, wie sich die Pflanze verhalten haben würde, wenn sie sich bei Abwesenheit der ihren Organismus bildenden Substanz nur auf Kosten der atmosphärischen Luft, der Kohlensäure, des Wassers und der Mineralsubstanzen hätte entwickeln können.

Bei meinen Versuchen habe ich stets eine der Anzahl der Saatkörner gleiche, übrigens geringe, Zahl von Pflanzen erhalten; damit war der Vortheil verbunden, dass der Boden nur sehr wenig organische Ueberreste enthielt; denn, da er nur eine oder zwei Pflanzen trug, unterbrach ich die Vegetation, wenn ich die Kraft der Pflanze abnehmen sah, bevor noch die Blätter anfingen abzufallen. Das Gewicht der getrockneten Ernte gestattete übrigens, dieselbe ganz und gar in einer oder in zwei Portionen zu

analysiren, was ich für eine wesentliche Bedingung zur Genauigkeit der Resultate halte.

In der so angegebenen Weise wurden im Jahre 1852 Versuche mit Bohnen angestellt, aus denen hervorging, dass Stickstoff nicht assimilirt worden war.

Eine Zwergbohne von 0,780 Grm., die, wie aus mit andern Bohnen angestellten Analysen hervorging, 0,0349 Grm. Stickstoff enthalten musste, wurde zwei Monate lang in der beschriebenen Weise gepflegt. Bei der Analyse der entsprossenen Pflanze, des Bodens und des Gefässes wurden in Summa 0,0340 Grm. Stickstoff gefunden, woraus sich ein Verlust von 0,0009 Grm. ergeben würde. (Die Menge des im Boden gefundenen Stickstoffs betrug in diesem wie in den folgenden Versuchen immer nur einige Milligrm.)

Eine andere Bohne von 0,530 Grm. Gewicht, die 0,0210 Grm. Stickstoff enthalten musste, gab nach einer dreimonatlichen Pflege einen Ertrag, in welchem 0,0189 Grm. Stickstoff nachgewiesen wurden; der Verlust betrug also 0,0021 Grm.

Bei einer dritten Bohne betrug der Verlust bei dreimonatlicher Pflege 0,0019 Grm.

Man kann also aus diesen Beobachtungen den Schluss ziehen, dass während der Vegetation kein Stickstoff aufgenommen wurde.

Im Jahre 1853 habe ich den Apparat, in welchem ich die Pflanzen zog, abgeändert, indem ich Glasballons von 70 bis 80 Liter Inhalt anwendete.

Der grob gestossene Bimsstein wurde von den zu feinen Stäubchen befreit, gewaschen, bis zum Rothglühen erhitzt, unter der Schwefelsäureglocke wieder erkalten gelassen und mit Düngerasche und Asche von solchen Samenkörnern, die zum Versuche angewendet werden sollten, versetzt. Er wurde mit ammoniakfreiem Wasser befeuchtet und dann in einen grossen Ballon gebracht. Der feuchte Bimsstein setzte sich zu einem Haufen zusammen.

Die Oeffnung des Ballons wurde unmittelbar durch einen Kork mit einem Caoutchoucüberzug verschlossen. Nach 48 Stunden wurde reines Wasser in den Ballon ge-

gossen, so dass der untere Theil des Bimssteins benetzt wurde. Nun erst wurde das Samenkorn gelegt, indem es mittelst einer Glasröhre, in welcher es hinabgleitete, auf den Punkt, auf dem man es haben wollte, gebracht wurde. Der Ballon wurde wieder geschlossen, und nachdem das Keimen hinlänglich vorgeschritten war, brachte man zu der abgeschlossenen Luft Kohlensäure. Dies geschah auf folgende Weise: In den Ballon wurde anstatt des Korkes der Hals eines zweiten Ballons, dessen Capacität ziemlich ein Zehntel des erstern betrug, luftdicht eingefügt. Dieser zweite Ballon war mit reinem Kohlensäuregas angefüllt.

Der erste Ballon fasste 80 Liter, also der zweite 6 bis 7 Liter; man hatte demnach eine Atmosphäre von 86 bis 87 Liter, welche 7 bis 8 p. C. oder 12 bis 14 Grm. Kohlensäuregas enthielt. Um dem Apparat eine festere Stellung zu geben, wurde er in den Boden des Gartens $1^1/_2$ Decim. eingegraben. Dies begünstigte zugleich die Vegetation, weil die Wurzeln nicht so von der Sonne erhitzt wurden, wie wenn sich der Apparat ganz über der Erde befunden hätte.

Die Vortheile dieser neuen Einrichtung stellten sich deutlich heraus. Denn wenn, wie man wohl annehmen muss, das Wasser, der Boden und die Luft von Ammoniak und organischen Stäubchen nicht völlig befreit werden können, so bleiben die Fehlerquellen innerhalb der Grenzen, in denen sie sich zu Anfang des Versuchs befanden, da keines der Agentien erneuert wird; man hat nicht mehr nöthig verdunstetes Wasser zu ersetzen; die Vegetation geht in derselben Atmosphäre vor sich, in welcher das Korn keimte.

Nach Beendigung des Versuchs nimmt man die Pflanze aus dem Ballon, was mittelst eines Messingdrahtes geschieht, der am untern Ende mit einer umgebogenen Gabel versehen ist. Der Bimsstein wird sogleich in eine grosse Porzellanschale gebracht, und, nachdem die Ueberreste der Pflanze möglichst ausgelesen sind, getrocknet, um dann den in ihm noch enthaltenen Stickstoff zu bestimmen.

Ich habe mir mehrere Apparate in der beschriebenen Weise construirt, die grössten fassten 70 bis 90 Liter, die kleinsten 10 bis 30.

Bei den Versuchen, die ich 1853 anstellte, untersuchte ich, zwei Fälle ausgenommen, die Pflanzen, wenn sie in ihrer vollen Kraft standen, d. h. bevor sie ein einziges normales Blatt verloren hatten. Der Blätterfall tritt immer zu einer bestimmten Zeit ein, obgleich die Vegetation lebhaft fortschreitet, da die gefallenen Blätter bald durch neue ersetzt werden. Dies geschah, damit die vegetabilischen Ueberreste in Berührung mit dem feuchten Boden und der Atmosphäre nicht ähnlich wie Dünger wirkten; ich glaubte den Einfluss derselben besonders prüfen zu müssen.

Wird der Versuch innerhalb dieser Grenzen ausgeführt, so ist er zwar von kürzerer Dauer, allein die Pflanze vegetirt lange genug, so dass sich die Assimilation des Stickstoffs, da wo sie stattfindet, deutlich herausstellen muss.

Bei den in dieser Weise ausgeführten Versuchen, deren Dauer 6 bis 8 Wochen betrug, ergab die Analyse des Ertrags durchgängig einen kleinen Verlust an Stickstoff, der zwischen 0,2 und 3,6 Milligrm. schwankte, nur in einem einzigen Falle wurde ein Ueberschuss von 0,4 Milligrm. Stickstoff erhalten. Es ergiebt sich also aus der Gesammtheit der Versuche, dass während der Vegetation kein Stickstoff aufgenommen wurde.

Noch wurde ein Versuch mit Lupinen angestellt. Der Boden war mit Düngerasche und Asche von 20 Lupinenbohnen gemischt worden; darauf wurden 8 Lupinenbohnen in denselben gelegt, welchen die Keimfähigkeit durch Eintauchen in kochendes Wasser genommen worden war. Dies Wasser wurde darauf auf den Boden gegossen, weil es nothwendig einige lösliche Bestandtheile enthalten musste. Das Gewicht und der Stickstoffgehalt der 8 Bohnen war bekannt, letzterer betrug 0,1462 Grm. In den so zubereiteten Boden wurden nun 2 Lupinenbohnen gelegt, welche 0,0365 Grm. Stickstoff enthielten. Die Pflanzen entwickelten

sich sehr gut. Nach $4^1/_2$ Monat wurde der Versuch unterbrochen.

Der Einfluss der zum Düngen dienenden Lupinen sprach sich deutlich aus. Nachdem die Cotyledonen abgefallen waren, ging die Vegetation ihren gewöhnlichen Gang fort. Die grünen Theile fuhren fort sich zu entwickeln, ohne dass sich die ersten Blätter gelb färbten oder abfielen, was stets geschieht, wenn die Pflanze in einem Boden wächst, der von stickstoffhaltigen organischen Substanzen ganz frei ist.

Beim Oeffnen des Apparats wurde ein schwacher krautartiger Geruch wahrgenommen. Es war unmöglich, im Boden oder an den abgefallenen und geschwärzten Blättern Spuren von Schimmel zu entdecken; und zwar gilt dies von allen Versuchen, die in einer abgeschlossenen Atmosphäre vorgenommen wurden. Ich schreibe es der Sorgfalt zu, mit welcher der Bimsstein, die Aschen, das Wasser etc. behandelt wurden.

Die Pflanzen wurden sorgfältig aber schnell aus dem Boden genommen; in diesem konnte keine Spur von den als Düngmittel gedient habenden Bohnen aufgefunden werden.

Die beiden Pflanzen enthielten an Stickstoff	0,1165 Grm.
Die beiden Bohnen hatten enthalten	0,0365 Grm.
Zunahme an Stickstoff betrug	0,0800 Grm.

Die Pflanzen enthielten also fast drei Mal so viel Stickstoff, als die Bohnen, aus denen sie entsprossen waren. Die 8 Bohnen, deren Keimfähigkeit zerstört war, hatten also, indem sie faulten, vollkommen wie ein Düngmittel gewirkt.

Stickstoff der Pflanzen betrug	0,1165 Grm.
„ des Bodens „	0,0532 „
	0,1697 Grm.

Stickstoff der beiden Bohnen	0,0365 Grm.
„ der 8 als Düngmittel dienenden Bohnen	0,1462 „
	0,1827 Grm.
	0,1697
Verlust an Stickstoff während der Vegetation	0,0130

Die getödteten, als Düngemittel dienenden Bohnen hatten demnach während der Vegetation der Lupinen eine Assimilation des Stickstoffs der Luft nicht bewirkt.

Ein Zehntel vom Stickstoff des Düngemittels war während des ziemlich 5 Monate dauernden Versuchs verloren gegangen.

Das Resultat der Gesammtheit meiner Untersuchungen ist, dass der Stickstoff der Luft während der Vegetation der Bohnen (des Hafers, der Kresse) und der Lupinen nicht assimilirt wird. In einer spätern Abhandlung werde ich zeigen, welche Umstände zur Aufnahme dieses Elements die günstigsten sind, wenn die in sterilem Boden stehenden Pflanzen an freier Luft gezogen werden, d. h. wenn sie sich unter dem doppelten Einflusse der Ammoniakdämpfe und der organischen Körperchen in der Atmosphäre entwickeln.

In Folge der eben mitgetheilten Abhandlung bemerkt Dumas (*Compt. rend.* *XXXVIII*, p. 606), dass die Resultate, die Boussingault erhalten, seine früheren Beobachtungen bestätigen, und die Regel feststellen, dass wenigstens die untersuchten Pflanzen aus der Luft keinen Stickstoff aufnehmen. Er fügt hinzu, dass die Resultate neue Untersuchungen über die ökonomische Darstellung von salpetersauren Salzen, Ammoniaksalzen oder Cyanüren veranlassen müssen.

Denn wenn der Stickstoff der Luft den des Düngers in keiner Weise ersetzen kann, so muss man sich bemühen, diejenigen Stickstoffverbindungen, die allein die animalischen Substanzen vertreten können, nämlich die salpetersauren Salze, Ammoniaksalze und Cyanüre, unmittelbar mittelst der Luft auf eine billige Weise darzustellen.

Natürlich müssen zu gleicher Zeit die im Dünger befindlichen Mineralsubstanzen der Pflanze zugeführt werden.

Mittelst des einfachen Apparates, dessen sich Boussingault bedient, können die Fragen über den Nutzen der salpetersauren Salze, Ammoniaksalze und Cyanüre bei der Vegetation bald entschieden werden.

XXX.
Ueber die Absorption des Stickstoffs der Luft durch die Pflanzen.

Von

Georges Ville.

(*Compt. rend. t.* XXXVIII, p. 705.)

Schon früher habe ich die Resultate meiner Untersuchungen über die Vegetation bekannt gemacht. Der Hauptzweck derselben war, den Ursprung des Stickstoffs, welchen die Pflanzen aus der Luft aufnehmen, zu bestimmen, und auszumitteln, in welcher Form dieser Stickstoff absorbirt wird *). Durch eine ununterbrochene Reihe von Versuchen in den Jahren 1849 bis 1852 habe ich nachgewiesen, dass der Stickstoff, welchen die Pflanzen aus der Atmosphäre aufnehmen, nicht von dem Ammoniak der Luft herrühren kann. Wenn man eine Pflanze in geglühten Sand säet und sie unter einer Glocke einschliesst, deren Luft man täglich einige Male erneuert, so findet man, selbst wenn man diese Luft von allen Stäubchen und allem Ammoniak befreit, dass die Pflanze eine bedeutende Menge Stickstoff aufnimmt; und ich schliesse daraus, dass der Stickstoff der Luft den Pflanzen zur Nahrung dienen kann.

Kürzlich wurde eine Arbeit veröffentlicht, deren Resultate das Gegentheil von meinen Behauptungen zu beweisen schienen. Diese Arbeit war von einem berühmten Manne ausgeführt, dessen Urtheil grosse Autorität besitzt. Dennoch halte ich an allen meinen Schlüssen fest. Ich finde in den Thatsachen, auf die man sich beruft, Nichts was sie widerlegen könnte. Man nimmt einerseits an, dass der Stickstoff der Luft von den Pflanzen absorbirt wird, andrerseits leugnet man, dass diese Absorption stattfindet. Die Behauptungen stehen sich also sehr schroff gegenüber, zu schroff, als dass die Wahrheit bei der

*) *Georges Ville, recherches experimentales sur la végetation.*

Discussion der Beweise, welche Jeder für seine Ansicht anführt, verborgen bleiben könne. Damit jedoch diese Discussion zum Ziele führe, müssen wir uns der Phasen erinnern, welche die in Rede stehende Frage seit Saussure durchlaufen hat.

Die ersten Untersuchungen über die Absorption des Stickstoffs durch die Pflanzen wurden von Saussure angestellt. Zufolge derselben findet eine solche Absorption nie statt. Allein wir wissen jetzt, dass die Resultate, die Saussure erhalten hat, wegen der Ungenauigkeit der Methode, die er wählte, unzuverlässig sind. Werden Klee und Erbsen in geglühtem Sande gebaut, mit reinem Wasser begossen und in einem Glaspavillon eingeschlossen, um sie vor Stäubchen, die in der Luft schwimmen, zu schützen, so findet man doch, dass die Pflanzen beträchtliche Mengen Stickstoff absorbiren. Der Versuch ist zwei Jahre lang von Boussingault angestellt worden, und immer mit demselben Resultat. Andrerseits habe auch ich nachgewiesen, dass eine solche Absorption stattfindet. Alle sind darüber einig, dass die Pflanzen einen Theil ihres Stickstoffs aus der Luft aufnehmen; die Einen schreiben jedoch den Ursprung dieses Stickstoffs dem Ammoniak, die Anderen dem Stickstoffgas der Luft zu; die letztere ist meine Ansicht.

Die Einen behaupten, dass der Regen eine bedeutende Rolle bei dieser Erscheinung spiele; sie nehmen an, dass der Regen die in der Luft vertheilten Spuren von Ammoniak zu einem geringen Volumen condensire, und so der Pflanze den Stickstoff, den sie aufnehmen müsse, in einer reducirten Form zuführe. Das Regenwasser ist demnach das Vehikel des Ammoniaks. Allein wir besitzen ein sehr einfaches Mittel, die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen. Nothwendig müsste dann das Regenwasser, welches während eines Jahres auf eine Hectare Land fällt, genug Ammoniak enthalten, um den Ueberschuss an Stickstoff in dem Ertrage gewisser Pflanzen über den Stickstoff des verwendeten Düngers zu erklären. Hier widersprechen die Thatsachen der Theorie. Im Elsass enthält der Ertrag von einer Hectare eines Erdbirnenfeldes (*topinambours*) 43 Kilo-

gramm Stickstoff mehr, als der Dünger, den der Boden empfängt. Auf der andern Seite enthält das Regenwasser, welches auf eine Hectare fällt, nur 3,54 Kilogrm. Ammoniak oder 2,92 Kilogrm. Stickstoff. Offenbar aber können die 43 Kilogrm. des absorbirten Stickstoffs nicht von den 2,92 durch den Regen zugeführten herrühren.

Hierauf erwiedert man, das Regenwasser enthält Nitrate, und diese begünstigen die Vegetation eben so wie das Ammoniak. Angenommen, dies sei richtig, angenommen ferner, wiewohl es wenig wahrscheinlich ist, ein Cubikmeter von auf freiem Felde gefallenem Regenwasser enthalte 14,98 Grm. wasserfreie Salpetersäure, welche Menge Barral für die in Paris gefallenen Wässer gefunden hat, angenommen endlich, dass alles gefallene Ammoniak und alle Salpetersäure von den Pflanzen genutzt werde, so findet man, dass bei Strassburg eine Hectare Land 29,35 Kilogrm. Stickstoff in Form von Ammoniak und Salpetersäure empfängt; es fehlt also immer noch viel an den 43 Kilogrm., welche von den *Topinambours* absorbirt worden sind.

Noch kann man entgegnen: das Regenwasser enthält bei Beginn des Regens viel mehr Ammoniak, als gegen das Ende, die Niederschläge des Nebels und Thaues sind ebenfalls sehr ammoniakalisch, und auch die letzteren liefern den Pflanzen Ammoniak; jedes Sinken der Temperatur bewirkt eine Condensation der Wasserdämpfe in der Luft, und führt somit den Pflanzen Ammoniak zu. Neben allen diesen Quellen wirken endlich noch die in der Luft schwimmenden Stäubchen.

Allein ich frage, woher haben der Klee und die Erbsen in den ersten Versuchen Boussingault's den Stickstoff empfangen. Die Vegetation ging im Innern eines Pavillons vor sich; die Pflanzen waren also vor Regen und Nebel geschützt; sie nahmen, wie Boussingault zugesteht, keine Nitrate auf, und die Stäubchen waren ohne Einfluss auf die Vegetation.

Die Beantwortung der Fragen, was das Regenwasser enthält und was es nicht enthält, und ob es so reich an Nitraten ist, als man gewöhnlich annimmt, will ich mir für eine spätere Zeit vorbehalten. Allein wenn diese Sub-

stanzen bei der Ernährung der Pflanzen eine so wichtige Rolle spielen, so scheint mir, müsste eine Hectare Land, welche mit destillirtem Wasser begossen wird, eine geringere Ernte geben als eine gleiche Fläche, welche durch Regenwasser befeuchtet wird. Was aber für eine Hectare gilt, muss auch für einen Theil einer solchen gelten. Nun habe ich folgende zwei Versuche angestellt: Ich nahm zwei im Innern gefirnisste Zinkkasten, deren jede Seite 1 Meter, deren Tiefe 30 Centim. betrug; in jeden derselben wurde eine Schicht von gut gewaschenen Kieselsteinen gebracht und darauf eine zweite Schicht von 100 Kilogrm. Erde. Beide Kasten wurden 25 Centim. tief in den Boden eingegraben und mit einem Glaspavillon umgeben, dessen sämmtliche Seiten wie die Fenster eines Zimmers geöffnet werden konnten. Auch die Decke des Pavillons war durch ein Fenster gebildet, welches, um die Pflanzen vor Regen zu schützen, geneigt war. Ein Udometer, welches mit einem der Kasten gleiche Oberfläche hatte, wurde neben dem Pavillon aufgestellt. Nach jedem Regen wurde das gesammelte Wasser in den einen der Kasten gegossen, zu dem andern ward eine gleiche Menge destillirtes Wasser gefügt. Der Versuch dauerte vom 15. März bis 15. Juli. Das Resultat war der Theorie, die den Stickstoff der Pflanzen aus den stickstoffhaltigen Substanzen des Regens ableiten will, keineswegs günstig.

Der Unterschied des Ertrags war von der Art, dass es schien, als haben ganz gleiche Bedingungen stattgefunden. Der mit Regenwasser begossene Boden gab 425,22 Grm. Ertag mit 3,9 Grm. Stickstoff, der mit destillirtem Wasser behandelte 469,5 Grm. Ertrag mit 4,1 Grm. Stickstoff.

Gegen diesen Versuch könnte man einwenden, dass der Regen den Pflanzen nur einen Theil der stickstoffhaltigen Substanzen, die sie aus der Luft aufnehmen, zuführe, während sie den grössten Theil von dem Nebel, dem Thau und den Stäubchen in der Luft empfingen. Allein auch diese Annahme ist unhaltbar, denn derselbe Weizen, welcher an den Kasten gebaut wurde, gab in demselben Boden aber unter einer Glocke, in welche täglich mehrere Male neue von suspendirten Stäubchen vollkommen befreite

Luft gebracht wurde, eben so viele Körner als in freier Luft, und die doppelte Menge Stroh.

Endlich lassen andere Thatsachen meiner Ansicht nach keinen Zweifel über die secundäre Rolle mehr übrig, welche die stickstoffhaltigen Substanzen des Regens bei der Ernährung der Pflanzen spielen. Wir haben angenommen, dass eine Hectare eines mit *Topinambours* bebauten Feldes der Atmosphäre 43 Kilogrm. Stickstoff entzieht, weil der Ertrag 43 Kilogrm. Stickstoff mehr als der Dünger enthält. Dabei wird jedoch vorausgesetzt, dass die ganze Menge des Stickstoffs im Dünger in die Pflanze übergeht. Weist man nun in Widerspruch mit dieser Annahme nach, dass ein Theil des Stickstoffs im Dünger verloren geht, indem er als Ammoniak in die Luft entweicht, so muss nothwendig noch mehr Stickstoff absorbirt werden, als angenommen wurde; und wenn das durch den Regen herabgeführte Ammoniak nur ein Theil des Ammoniaks ist, welches die Erde verloren hat, so ist klar, dass der absorbirte Stickstoff in keinem Falle von dem Ammoniak des Regens herrühren kann. Nun ist der Verlust eines Theils vom Stickstoff im Dünger durch Boussingault's Versuche ausser Zweifel gesetzt. Boussingault hat gefunden, dass eine Schneeschicht, welche 36 Stunden auf dem Boden eines Gartens gelegen hatte, auf 1 Liter Wasser 0,085 Grm. Ammoniak mehr enthielt, als derselbe Schnee, welcher unmittelbar nach dem Falle gesammelt wurde. „Was den Ursprung dieses Ueberschusses an Ammoniak betrifft," sagt Boussingault, „so ist durchaus kein Zweifel, dass er aus den von der Erde ausgehauchten Dämpfen hervorgeht."

Nimmt man nun an, dass die Schneeschicht 1 Centim. dick war, so kommen auf jedes Quadratmeter der Oberfläche 10 Liter Wasser, folglich verliert jedes Quadratmeter in 36 Stunden 0,856 Grm. Ammoniak, und mithin eine Hectare in derselben Zeit 856 Grm. Nimmt man nun endlich noch an, dass der Verlust an Ammoniak jeden Tag im Jahre derselbe ist, als an jenem Tage, an welchem der Schnee gefallen war, so ergiebt sich, dass eine Hectare des Gartens, auf dessen Boden der Schnee gefallen war,

im Laufe des Jahres 208 Kilogrm. Ammoniak oder 172 Kilogrm. Stickstoff aushaucht. Ich schreibe diesen Zahlen keine grössere Wichtigkeit zu, als ihnen zukommt; nur zur Erläuterung habe ich sie angeführt; denn es ist klar, wenn der Stickstoff, den die Erde durch den Regen empfängt, nur ein Bruchtheil des Stickstoffs ist, welchen der Dünger verloren hat, so kann der überschüssige Stickstoff des Ertrages nicht von dem Ammoniak des Regens, Nebels und Thaues herrühren. Dies allein wollte ich andeuten. Während nun einerseits die neuesten Analysen den Ammoniakgehalt des Regenwassers und der Luft immer geringer erscheinen lassen, heben andrerseits genaue Untersuchungen über die Ernährung der Pflanzen jeden Zweifel, dass die Luft den Vegetabilien mehr Stickstoff, als man geglaubt hat, zuführt. Ich hielt es für gut, diese beiden Umstände hervorzuheben, bevor ich mich über die letzte Abhandlung Bousssingault's ausspreche, was in Kurzem geschehen wird.

XXXI.
Notizen.

1) *Krystallisirter Skorodit von neuem Fundort.*

N. v. Kokscharow theilt mit (Pogg. Ann. XCI, 488), dass der in Russland nur amorph gefundene Skorodit bei der Beresowske-Hütte unweit Katharinenburg im Ural in schönen Drusen krystallisirt vorkommt. Die Krystalle kleiden die Wände der Höhlungen des Fahlerzes aus, welches mit Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies, Bleivitriol, Rothbleierz u. a. in Gängen goldhaltigen Quarzes sich findet. Die Krystalle haben bis 6 Millim. Durchmesser, sind durchscheinend, lauchgrün und von derselben Form wie die sächsischen. Auch verhalten sie sich vor dem Löthrohr und gegen andere Reagentien wie der Skorodit anderer Fundorte.

---

2) *Untersuchung der Braunkohlen in der Nähe von Regensburg.*

Bei Burglengenfeld, im sogen. Sauforst, finden sich aus einer Thonschicht, die auf Jurakalk lagert, Braunkohlenlager, auf deren jeder Sohle ein schwaches Kieselguhrlager vorkommt. Die Kohlen gleichen nach Casselmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 372) den Ligniten vom Westerwalde (s. dies. Journ. LXI, 475), enthalten selten Pseudolignite und eine geringe Menge Conglomerate vermoderter Pflanzentheile und erdiger Massen. Schwefelkies ist so fein eingesprengt, dass kleinere Haufen sich manchmal von selbst entzünden.

Die Analysen sind auf dieselbe Art ausgeführt, wie die der Analysen vom Westerwald (a. a. O.) und gaben folgendes Resultat:

	Wassergeh. im grubenfeuchten Zustand. p.C.	Grenze d. Wasseranziehung.	Coaks.	Asche.	C	H	O u. N
Heller Lignit	—	9,73	46,22	1,00	65,26	5,63	28,11
Uebergang von hellem zu dunklem	41,46	9,52	46,37	0,99	63,15	5,89	29,97
Dunkler Lignit	45,66	10,48	49,87	0,94	63,75	5,86	29,45
desgl.	55,30	11,15					
Conglomerat	46,09	12,01	49,20	8,95	58,38	4,46	28,21
desgl.	33,26	13,14	54,82	8,17	60,27	4,65	29,91
desgl.	50,43	14,00					

Die Asche der Braunkohlen ist mehr oder weniger rostroth, frei von $\dot{C}a\ddot{C}$, ziemlich reich an Gyps, löst sich in Salzsäure, bei einigen unter Abscheidung von Kieselerde.

---

3) *Quantitative Scheidung von Nickel und Zink.*

Nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 376) vermischt man die concentrirte Lösung beider Metalle mit überschüssigem Kalihydrat und dann mit so viel wässriger Blausäure, dass der Niederschlag sich wieder löst. Durch

eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium fällt daraus Schwefelzink nieder, während das Nickel in Lösung bleibt. Hat sich die Flüssigkeit nach einiger Digestion geklärt, so filtrirt man und wäscht den Niederschlag mit schwacher Schwefelkaliumlösung aus. Die Nickellösung wird mit Salzsäure und chlorsaurem Kali gekocht, bis das Cyanür zerstört ist und dann wie gewöhnlich behandelt.

Es ist zu bemerken, dass Schwefelammonium nicht statt Schwefelkaliums angewendet werden kann und dass das angewendete Alkali frei von Kieselsäure sein muss.

---

4) *Ueber das Cynen.*

Völckel erhielt (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, pag. 358) durch wiederholte Destillation von Wurmsamenöl über wasserfreier Phosphorsäure, wobei ein grosser Theil des Oels verharzt oder in ein dickes schwerflüchtiges Oel verwandelt wird, einen Kohlenwasserstoff, den er *Cynen* nennt. Derselbe wird von dem dicken Oel durch Behandlung mit Schwefelsäure getrennt, auf welcher das Cynen schwimmt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium destillirt.

Das Cynen destillirt zwischen 173—175° C., ist farblos, dünnflüssig, an der Luft unveränderlich, von schwachem, hinternach brennenden Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, von 0,825 spec. Gew. bei +16° C., brennt mit russender Flamme. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht zersetzt, mit rauchender bildet es eine gepaarte Verbindung. Verdünnte Salpetersäure greift es nicht an, concentrirte färbt es in der Kälte gelbbraun und wandelt es in der Hitze in ein durch Wasser abscheidbares schweres gelbes Oel.

Das Cynen besteht aus:

			Berechnet.
C_{12}	88,70	88,79	88,89
H_9	11,14	11,13	11,11

XXXII.
Ueber die Zersetzung der in Wasser gelösten Salze durch die elektrische Säule.

Von

J. Ch. d'Almeida.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 682.)

I. *Zersetzung der Metallsalze.* Wenn man einen elektrischen Strom durch die Lösung eines Metallsalzes, zum Beispiel schwefelsaures Kupferoxyd, leitet, so bedeckt sich, wie bekannt, der negative Pol mit einem Metallniederschlag. Die Bildung desselben kann auf zwei Arten erklärt werden. Man kann annehmen, dass der Strom direct auf das Salz einwirkt, und dass der Metallniederschlag ein directes Resultat der Elektrolyse ist. Es ist jedoch auch möglich, dass durch den Strom Wasser zersetzt wird, und dass die Reduction des Metalls nur eine secundäre Wirkung des frei werdenden Wasserstoffs ist.

Beide Erklärungsweisen einer Prüfung zu unterwerfen, ist der Zweck des ersten Theils dieser Arbeit. Die Resultate, zu denen ich gelangt bin, sind folgende;

Operirt man mit einer Lösung, welche neutral ist, und während des ganzen Versuchs neutral erhalten wird, so rührt der Metallniederschlag fast ganz und gar von der directen Zersetzung des Salzes her. Leitet man dagegen den Strom durch eine angesäuerte Lösung, so ist der frei werdende Wasserstoff die Hauptursache der Reduction.

Damit man die Art und Weise, in der ich verfahre, und den Werth meiner Resultate beurtheilen kann, führe ich die beiden folgenden Versuche an:

a) Ich bringe bekannte Mengen einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in zwei verschiedene Gefässe, welche durch eine Oeffnung von 0,2 bis 0,3 Mm. Durchmesser mit einander communiciren. In das eine dieser Gefässe tauche ich ein Platinblech, dies ist der negative Pol; in das andere bringe ich ein Silberblech,

welches den positiven Pol bildet. Ich lasse den Strom 48 Stunden im Gange. Nach Beendigung des Versuchs finde ich 140 Grm. Silber am negativen Pol niedergeschlagen, und die Analyse zeigt, dass von diesen 140 Milligrm. 73 aus der Lösung, welche diesen Pol umgiebt, 67 aus der Lösung des andern Gefässes gekommen sind.

Die 67 Milligrm., welche in dem positiven Gefässe verschwunden sind, lassen sich nur durch die directe Zerlegung des Salzes erklären, denn der frei werdende Wasserstoff hätte nur in derjenigen Lösung, in welcher er sich entwickelte, also in der negativen, Metall reduciren können.

b) Bei einem zweiten Versuche, der mit demselben Strom als der erste angestellt wird, wende ich eine gleiche Lösung und einen gleichen Apparat an, nur ist die Lösung schwach angesäuert. Ich finde auch hier 140 Milligrm. Silber am negativen Pole niedergeschlagen; allein aus der Analyse geht hervor, dass sie derjenigen Lösung entzogen worden sind, in welche dieser Pol eintauchte. Hier war also der Wasserstoff die Ursache der Reduction.

Ich wiederholte dieselben Versuche mit salpetersaurem Kupferoxyd und den schwefelsauren Salzen des Silbers, Kupfers und Zinks, und immer erhielt ich entsprechende Resultate. Es ist immer mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden, die Lösung während der Elektrolyse neutral zu erhalten, und oft war es unmöglich, dies zu erreichen. Dieser Umstand schmälert die Vollkommenheit der Erscheinungen etwas, ohne dieselben jedoch gänzlich zu verändern. Die Lösungen, die ich anwendete, waren immer nur wenig concentrirt.

Die angeführten Thatsachen erklären sich durch die Leitungsfähigkeit*) der Körper, welche den Versuchen unterworfen wurden. Reines Wasser ist bekanntlich ein sehr schlechter Elektricitätsleiter; besser leiten Salzlösungen; angesäuertes Wasser aber besitzt eine noch bei weitem grössere Leitungsfähigkeit.

---

*) Die Leitungsfähigkeit wurde nach der etwas modificirten Methode von Wheatstone bestimmt. Douillot hatte die Güte, mir bei dieser Untersuchung beizustehen.

Vergleicht man diese Verhältnisse mit den Resultaten, die uns die elektrochemische Zersetzung gegeben hat, so sieht man, dass bei diesen Zersetzungen Alles so vor sich gegangen ist, wie wenn der Strom, indem er durch ein Gemisch mehrerer Körper circulirte, vorzüglich diejenigen durchlaufen und zersetzt hätte, deren Leitungsfähigkeit am grössten ist.

Wenn man daher den Strom durch eine neutrale Salzlösung führt, so wird fast nur das Salz zersetzt, welches viel besser leitet als das Wasser. War die Lösung sauer, so unterliegt der beste Leiter, das angesäuerte Wasser, vorzüglich der Wirkung des Stroms.

II. *Salze der Alkalien und Erden.* Leitet man durch die Lösung eines Alkalisalzes einen Strom, so circulirt derselbe bald durch ein sehr zusammengesetztes Gemisch. Dies enthält nämlich Wasser und das ursprüngliche Salz, ausserdem aber auch freie Säure und freies Alkali, welche beide sehr gute Leiter sind, und welche der Strom durchlaufen muss. Der Versuch bestätigt diese Ansicht vollständig.

Um die Rolle, welche die Säure spielen kann, genau zu beurtheilen, bringe ich gleiche Mengen einer Salzlösung (z. B. salpetersaures Kali) in zwei communicirende Gefässe; den Theil der Lösung, in welchen der positive Pol taucht, säure ich an. Die nach dem Versuche ausgeführten Analysen zeigten, dass da, wo ich die Säure zugesetzt hatte, eine geringe Menge des Salzes zersetzt worden war; der Strom war also jetzt zum Theil durch die Säure gegangen.

Der Einfluss des Alkali stellt sich sehr gut bei einem dem vorhergehenden ähnlichen Versuche heraus. Ich mache den am negativen Pol befindlichen Theil der Lösung stark alkalisch und finde, dass derselbe durch den Einfluss des Stroms einen geringen Theil des in ihm enthaltenen Salzes verloren hat, wie wenn ein Theil des Stroms das Alkali durchlaufen hätte.

Mit salpetersaurem Natron und schwefelsaurem Kali und Natron erhielt ich dieselben Resultate.

Die Natur der Säure oder der Basis gewisser Salze gestattet diese Versuche zu wiederholen, ohne die eine der

Lösungen zu verändern. Die Zersetzung der schwefelsauren Magnesia bringt da, wo sich die Basis absondert, kein neues Element in die Lösung, denn die Basis ist unlöslich, während sich am positiven Pol eine Säure entwickelt. Nun findet man, dass sich dieses Salz wie ein Alkalisalz verhält, dessen an dem positiven Pol befindliche Lösung zuvor angesäuert worden war.

Das kohlensaure Kali bietet ein Beispiel entgegengesetzter Art. Zufolge der Natur der Kohlensäure, welche sich an den positiven Pol frei begiebt, verhält sich dieses Salz wie ein Salz, das zuvor am negativen Pol alkalisch gemacht worden ist.

Das salpetersaure Natron enthält eine Säure, welche die Elektricität zwei und ein halb Mal besser leitet, als die Basis; mit diesem Salze glaubte ich denselben Versuch wie mit der schwefelsauren Magnesia ausführen zu können. Bringt man die Lösung des vollkommen neutralen Salzes in jedes der beiden Gefässe, so wird sie sogleich in dem einen sauer, in dem andern alkalisch, und ich habe gefunden, dass da, wo der gute Leiter, die Säure, entweicht, weniger Salz zersetzt wird, als da, wo sich die Basis abscheidet.

Salpetersaures und schwefelsaures Kali gaben dieselben Resultate.

Endlich wollte ich noch versuchen, was geschehen würde, wenn die Lösung des Salzes während der ganzen Dauer des Versuchs neutral bliebe. Es war mir nicht möglich, diese Neutralität zu erreichen; allein durch einen sehr einfachen Kunstgriff bin ich zum Ziele gelangt.

In das positive Gefäss brachte ich anfangs Kali, in das negative die äquivalente Menge Schwefelsäure, und dann fügte ich zu beiden gleiche Volumina einer Lösung von schwefelsaurem Kali. Ich fuhr mit der Zersetzung fort, bis die Quantitäten Säure und Basis, welche ursprünglich in die Gefässe gebracht wurden, in den entgegengesetzten Gefässen frei geworden waren; also die Säure am positiven Pol, die Basis am negativen. Bei dieser Einrichtung war die Lösung in jedem der Gefässe während der einen Hälfte des Versuchs sauer, während der andern

alkalisch. Der Einfluss der Säure und des Alkalis war also im Augenblicke, als der Versuch unterbrochen wurde, auf beiden Seiten gleich stark zur Geltung gekommen.

Die Analyse zeigte, dass dann fast gleiche Gewichte des Salzes in beiden Gefässen unzersetzt geblieben waren.

Aus der Gesammtheit der eben angegebenen Versuche lassen sich mehrere Schlüsse ableiten; die hauptsächlichsten sind folgende beiden:

a) Wenn physikalische Untersuchungen die directe Zersetzung eines Salzes verlangen, darf man nie mit Lösungen operiren, die sauer oder alkalisch sind, oder es werden können.

Dies ist besonders bei der Bestimmung der elektrochemischen Aequivalente zu berücksichtigen.

b) Wird eine Salzlösung in einer Uförmig gebogenen Röhre der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen, so wird das Salz in dem einen Arme immer schneller zersetzt, als in dem andern. Daniell, Pouillet, Smée und Hittorff haben diese so merkwürdigen Erscheinungen entdeckt und zu erklären gesucht; aus meinen Versuchen scheint hervorzugehen, dass die Hauptursache in dem Nichtneutralbleiben der Lösung zu suchen ist.

XXXIII.
Ueber die Verbindungen des Glycerins mit Säuren.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 668.)

Die Resultate, die ich erhalten habe, beziehen sich
1) auf verschiedene Glycerinverbindungen der höchsten Ordnung;

2) auf verschiedene Verbindungen der Salzsäure mit Glycerin;
3) auf das Verhalten desselben gegen Oxalsäure;
4) auf eine eigenthümliche Verbindung des Glycerin mit Alkohol.

Auf die Mittheilung dieser Resultate werde ich einige Betrachtungen über die Glycerinverbindungen folgen lassen.

Erster Theil.

I. Ich habe folgende Verbindungen dargestellt:

1) Das *Trioleïn*, $C_{114}H_{104}O_{12} = 3C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$. Diese Verbindung ist flüssig und neutral. Wird sie bei 100° C. mit Bleioxyd behandelt, so zerlegt sie sich langsam und schwer in Oelsäure und Glycerin.

Das Trioleïn ist identisch mit dem natürlichen Oleïn. Es besitzt die Zusammensetzung und die Eigenschaften des von Chevreul analysirten Oleïns.

2) Das *Trivalerin*, $C_{36}H_{32}O_{12} = 3C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$. Es bildet eine neutrale ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und lässt sich in Glycerin und Valeriansäure zerlegen.

3) Das *Tributyrin*, $C_{30}H_{26}O_{12} = 3C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$. Es bildet eine neutrale, ölige, riechende Flüssigkeit, deren Dichte = 1,056 ist; es lässt sich in Glycerin und Buttersäure zerlegen.

4) Das *Tribenzoyicin*, $C_{48}H_{20}O_{12} = 3C_{14}H_6O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$. Dasselbe ist neutral, krystallisirt in reinem Zustande in schönen weissen Nadeln, welche grösser sind, als die irgend einer andern Glycerinverbindung.

5) Das *Triacetin*, $C_{18}H_{14}O_{12} = 3C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$. Dasselbe bildet eine neutrale, riechende Flüssigkeit, deren Dichte = 1,174 ist; es ist unlöslich in Wasser, aber sehr löslich in verdünntem Alkohol. Es enthält: C = 49,9; H = 6,8. Die Formel verlangt: C = 49,6; H = 6,4.

Es zersetzt sich beim Verseifen in Essigsäure und Glycerin.

Es gab:

Essigsäure	80,6
Glycerin	43,1
	123,7

Die Formel verlangt:

Essigsäure	82,6
Glycerin	42,2
	124,8

Die analytischen Resultate, die ich bei Untersuchung dieser Verbindungen erhielt, und besonders die Analyse und die Verseifung des Triacetin, welches das niedrigste Aequivalent besitzt, haben mich veranlasst, die für das natürliche Stearin*) allgemein angenommene Formel zu verändern, welche ich früher beibehalten zu müssen glaubte.

Nimmt man an, dass auch die Glycerinverbindungen der höchsten Ordnung eine ähnliche Formel besitzen, so muss das natürliche Stearin eben so wie die mit demselben identische, künstliche Verbindung als ein Tristearin betrachtet werden:

$$C_{114}H_{110}O_{12} = 3C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO.$$

Diese Formel stimmt mit den schon bekannten Analysen und Thatsachen überein. Das Gleiche gilt für das natürliche Margarin und Palmitin. Diese Substanzen, so wie auch die mit ihnen identischen, künstlichen Verbindungen scheinen mir Trimargarin und Tripalmitin zu sein.

II. 1) Ausser den angeführten Körpern habe ich eine neue, neutrale Verbindung des Glycerin mit Salzsäure erhalten.

Das *Dichlorhydrin*, $C_6H_6Cl_2O_2 = 2HCl + C_6H_8O_6 - 4HO$. Dasselbe bildet ein neutrales, helles Oel, ist unlöslich in Wasser und besitzt einen sehr entschiedenen Aethergeruch. Seine Dichte ist = 1,37. Kali zersetzt es langsam unter Bildung von Glycerin und Salzsäure**).

---

*) Dies ist die Formel von Lecanu und Berzelius, nach dem gegenwärtigen Aequivalent der Stearinsäure berechnet. Die Formel von Pelouze und Liebig unterscheidet sich nur durch 2 Aequiv. Wasser.

**) Die Existenz und die Natur dieser Verbindung veranlasste mich, neue Untersuchungen über das Acetidin und Butyridin anzu-

2) Einer besondern Untersuchung habe ich diejenigen Verbindungen unterworfen, welche die Säuren zugleich mit Salzsäure mit dem Glycerin eingehen.

Nach ihrer Analyse, ihren Eigenschaften und der verhältnissmässig niedrigen Temperatur, bei der sie destilliren, scheinen diese Körper nicht Gemenge einfacher Verbindungen, sondern bestimmte Verbindungen zu sein, in welche die Salzsäure neben der andern, durch das Glycerin neutralisirten Säure eintritt. Unter dieser Voraussetzung könnte eine Glycerinverbindung ebenso wie mehre Aequivalente derselben Säure mehrere verschiedene Säuren enthalten. Eine dieser Verbindungen, das *Benzochlorhydrin*, entspricht nach den Analysen der bestimmten Formel:

$$C_{20}H_{11}ClO_6 = C_{14}H_6O_4 + HCl + C_6H_8O_6 - 4HO.$$

III. Wird Oxalsäure mit Glycerin bis 100° erhitzt, so zersetzt sie sich in reine Kohlensäure, welche entweicht, und Ameisensäure, die mit dem Glycerin zurückbleibt, ohne jedoch eine neutrale Verbindung zu bilden. Bei Gegenwart überschüssigen Glycerins ist die Zersetzung erst nach 27 Stunden vollständig. Diese merkwürdige Reaction stimmt mit der häufig beobachteten Bildung von Ameisensäure auf Kosten der Oxalsäure überein, allein ich glaube nicht, dass diese Erscheinung anderwärts so deutlich den reinen und einfachen Charakter einer Spaltung gezeigt hat:

$$C_4H_2O_8 = C_2O_4 + C_2H_2O_4.$$

IV. Mit dem Alkohol geht das Glycerin eine den von Williamson entdeckten, gepaarten Aethern ähnliche Verbindung ein. Das *Diäthylin*, $C_{14}H_{16}O_6 = 2C_4H_5Br + C_6H_8O_6 - 2HBr$, erhält man, wenn man Glycerin, Bromwasserstoffäther und überschüssiges Kali 60 Stunden in verschlossenen Gefässen bis 100° erhitzt*). Die Flüssigkeit bildet nach Beendigung des Versuchs in den Röhren zwei Schichten; man giesst die obere ab und destillirt sie. Bei

---

stellen. Nach meinen neuen Versuchen ist das Acetidin ein *Diacetin*, $C_{14}H_{12}O_{10} + 2C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 4HO$, und das Butyridin ein *Dibutyrin*.

*) Auf ähnliche Weise habe ich mit Kali den Aethyl-Methyl-Aether erhalten.

191° destillirt das Diäthylin. Es bildet eine ziemlich bewegliche, farblose, klare Flüssigkeit, die wenig oder nicht löslich in Wasser ist und einen schwach ätherischen, etwas pfefferartigen Geruch besitzt. Seine Dichte beträgt 0,92. Lässt man einige Tropfen dieser Flüssigkeit auf glühenden Kalk fallen, so scheint sich Acroleïn zu bilden. Beim Destilliren mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Buttersäure giebt das Diäthylin Buttersäureäther.

Zweiter Theil. — Allgemeine Schlüsse.

1) Aus den Thatsachen, die ich so eben angeführt, und denen, die ich schon früher bekannt gemacht habe, geht hervor, dass sich die von mir untersuchten, künstlichen Glycerinverbindungen wie neutrale Körper verhalten, die durch Vereinigung des Glycerins mit Säuren nach chemischen Proportionen gebildet werden.

Bei dieser unter Elimination der Elemente von Wasser sich bildenden Verbindung verschwinden die Eigenschaften der Säure. Die Körper geben sämmtlich beim Behandeln mit Kali ein neutrales Salz und einen und denselben Körper, das Glycerin. Zu gleicher Zeit werden die Elemente von Wasser wieder aufgenommen, und die Eigenschaften der Säure treten wieder hervor. Dieselben Erscheinungen der Zersetzung treten unter den verschiedensten Umständen und oft bei den geringsten Einflüssen ein.

Diese Bedingungen, diese Erscheinungen und diese Produkte sind vollkommen identisch mit denjenigen, welche man bei Zersetzung der natürlichen Fette beobachtet, wie dies aus den vor 40 Jahren von Chevreul ausgeführten Arbeiten hervorgeht.

2) Diese Thatsachen beweisen, dass, wie schon angeführt wurde, ein analoges Verhältniss zwischen den Fetten und den Aethern stattfindet. Eines Theils entstehen die Aether, wie die Fette, durch unmittelbare oder mittelbare Vereinigung einer Säure mit Alkohol; diese Vereinigung geht unter Ausscheidung der Elemente von Wasser vor sich, wobei die Eigenschaften der Säure verschwinden. Andern Theils regeneriren die so gebildeten neutralen Körper unter verschiedenen Processen die Säure und den

Alkohol, indem die Elemente von Wasser wieder aufgenommen werden. Die Einwirkung der Alkalien, der concentrirten Säuren, des Wassers, sie mag heftig bei 220° oder langsam bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, zerlegt die neutralen Fette eben so in Säuren und Glycerin, wie die Aether in Säuren und Alkohol.

Beide bilden unter Einwirkung des Ammoniaks Amide. Noch besser lässt sich die Aequivalenz des Glycerins und des Alkohols, den Säuren gegenüber, durch directe und gegenseitige Reactionen nachweisen: man kann nach Willkür sowohl gewisse Aether durch Glycerin zersetzen und Glycerinverbindungen bilden, als auch ein Fett durch Alkohol zersetzen und einen Aether bilden.

Diese Thatsachen beweisen unabhängig von jeder Hypothese die Analogie in der Constitution der Glycerinverbindungen und der Aether.

3) Wenn nun das Glycerin, hinsichtlich der Natur seiner Verbindungen mit Säuren dem Alkohol gleicht, so beweisen doch die Formeln dieser Verbindungen, die Existenz mehrerer neutraler Verbindungen zwischen dem Glycerin und derselben Säure, einen wesentlichen Unterschied zwischen dem Glycerin und dem Alkohol.

In der That gehören die neutralen Glycerinverbindungen drei verschiedenen Reihen an:

Die erste Reihe ist auch hinsichtlich der Formeln den Aethern analog und wird durch die Vereinigung von 1 Aeq. Säure mit 1 Aeq. Glycerin unter Elimination von 2 Aeq. Wasser gebildet.

Monostearin $C_{42}H_{42}O_8 = C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$.
Monochlorhydrin $C_6H_7ClO_4 = HCl + C_6H_8O_6 - 2HO$.

Die zweite Reihe wird durch Vereinigung von 2 Aeq. Säure mit 1 Aeq. Glycerin unter Elimination von bald 2 bald 4 Aeq. Wasser gebildet*).

Distearin $C_{78}H_{78}O_{12} = 2C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$.
Dibutyrin $C_{22}H_{22}O_{12} = 2C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$.
Diacetin $C_{14}H_{12}O_{10} = 2C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 4HO$.

---

*) Vielleicht ist die Menge des eliminirten Wassers immer dieselbe.

Benzoëchlorhydrin $C_{20}H_{11}ClO_6 = C_{14}H_6O_4 + HCl + C_6H_8O_6 - 4HO$.

Diäthylin $C_{14}H_6O_6 = 2C_4H_6O_2 + C_6H_8O_6 - 4HO$.

Dichlorhydrin $C_6H_6Cl_2O_2 = 2HCl + C_6H_8O_6 - 4HO$.

Die dritte Reihe entsteht durch Vereinigung von 3 Aeq. Säure mit 1 Aeq. Glycerin unter Elimination von 6 Aeq. Wasser.

Tristearin $C_{114}H_{110}O_{12} = 3C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$.

Trioleïn $C_{114}H_{104}O_{12} = 3C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$.

Triacetin $C_{18}H_{14}O_{12} = 3C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$.

Dieser Reihe scheinen die natürlichen Fette anzugehören. Bei der Zersetzung der Körper dieser Reihe ersetzen 3 KO den mit der wasserfreien Säure verbundenen Körper $C_6H_5O_3$, dessen Sauerstoff das Drittel von dem der wasserfreien Säure ist. Es besteht also dieselbe Beziehung wie bei den neutralen Salzen.

Diese Thatsachen beweisen, dass das Glycerin zu dem Alkohol in demselben Verhältnisse steht, wie die Phosphorsäure zur Salpetersäure. Die Salpetersäure giebt nur eine Reihe neutraler Salze, während die Phosphorsäure drei verschiedene liefert, nämlich die gewöhnlichen Phosphate, die Pyrophosphate und die Metaphosphate. Die Salze dieser drei Reihen bilden bei Zersetzung durch eine energische Säure in Gegenwart von Wasser eine und dieselbe Phosphorsäure. Eben so liefert der Alkohol nur eine Reihe neutraler Aether, während das Glycerin drei verschiedene Reihen neutraler Verbindungen giebt. Diese drei Reihen geben bei ihrer Zersetzung in Gegenwart von Wasser denselben Körper, das Glycerin.

Das Glycerin ist nicht der einzige Körper, der mit dem Alkohol die Eigenschaft theilt, durch Vereinigung mit Säuren neutrale, beständige Verbindungen zu geben. Dieselbe Eigenschaft habe ich fast in gleichem Grade bei dem Mannit gefunden, und ich erhielt aus diesem Körper mit Strearinsäure das *Stearit*, mit der Palmitinsäure das *Palmitit*, mit der Buttersäure das *Butyrit*, mit der Essigsäure

das *Acetit*, mit der Chlorwasserstoffsäure das *Chlorhydrit*. Mehrere dieser Verbindungen, welche durch Wasser bei hoher Temperatur zersetzt werden, regeneriren die Säure, durch die sie gebildet wurden, und das krystallisirte Mannit.

XXXIV.
Chemisch-Technisches über Leim.

Hyltén-Cavallius hat mehrere Versuche über das Verhalten des Leims mitgetheilt (*Oefvers. af Vetensk. Akad. Förhandling.* 1853. No. 788, p. 166) die folgende Resultate enthalten:

1. Setzt man zu einer lauwarmen, mit dem vier- bis sechsfachen Gewicht Wassers bereiteten Leimlösung pulverförmiges $\dot{K}\ddot{\bar{C}}$, $\dot{K}_2\bar{T}$, $\dot{N}a\ddot{\bar{C}}$, $(\dot{K}+\dot{N}a)\bar{T}$, $\dot{M}g\dddot{\bar{S}}$ oder andere Salze, so coagulirt der Leim, wahrscheinlich durch die Salze mechanisch aus der Lösung verdrängt. Verdünnte Lösungen dieser Salze fällen eine Leimlösung, die Kochsalz enthält, nicht.

2. Sättigt man eine warme Leimlösung (in dem sechsfachen und mehr Wasser) mit NaCl, NH_4Cl, BaCl, $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, $\dot{K}\dddot{\bar{C}}r_2$ u. a., so gelatinirt sie nicht beim Erkalten; gesättigte Lösungen dieser Salze nehmen, wenn auch langsam, trocknen Leim auf.

3. Versetzt man lauwarme sehr starke Leimlösung (1 Th. Leim auf 3 Th. Wasser) mit concentrirter Alaun- oder anderer Thonerdesalz-Lösung, so fällt theilweise der Leim als durchscheinende, farblose, steife Masse aus. Mehr verdünnte Leimlösung (1 Th. auf 12 Th. Wasser) wird sehr zähe bei einem geringen Zusatz von Thonerdesalzlösung; fügt man aber grössere Mengen auf einmal hinzu, so zeigt sich die Wirkung weniger merkbar. Geringer Zusatz von Säure, z. B. Essigsäure, verhindert jede Wirkung der Thonerdesalze. Gegen Eisenoxydsalze verhält sich mit Ausnahme der Färbung des Niederschlags Leim ganz gleich.

e Niederschläge sind Verbindungen von Leim mit Thonde und Eisenoxyd, die in Wasser schwerer, in Kochsalzsung unlöslich sind. Wenn man daher eine mit Kochlz gesättigte Leimlösung mit Thonerde- oder Eisenoxydlz vermischt, so fällt $^1/_{1500}$ Leim noch nieder, und fügt an zur Alaunlösung irgend einen Farbstoff, dann lässt ch ein sehr geringer Leimniederschlag noch deutlich ernnen. Leim, der Thonerdesalz enthält, ist wenig bindend, her soll man Zusatz von Alaunlösung zum Klären beim eim vermeiden.

4. Mit verdünnten Säuren, wie Salz-, Schwefel-, Salter-, Wein-, Citronen- und Indigschwefelsäure versetzt, latinirt die Leimlösung beim Erkalten nicht, aber sätgt man sie nun mit Kochsalz, so entstehen farblose oder färbte Coagula. Diese stellt man am leichtesten dar, enn man zu einer klaren Leim-Kochsalzlösung die gennten Stoffe setzt.

5. Wird Leim in dem sechsfachen Gewicht einer starken okochung gewisser Farbhölzer, z. B. gelben oder braunen asilienholzes, Fernambuks, Haidekrauts u. a. gelöst, und nn erhitzt mit $\dot{K}\dddot{C}r_2$lösung versetzt, so erstarrt die Flüsgkeit ganz zu einer dunkeln unlöslichen Gallert. Vertzt man Leim mit Eisenvitriollösung und dann mit $\dot{K}\dddot{C}r_2$, fällt er als braune unlösliche Masse nieder.

Werden Leimschnitte, die eine hinreichende Menge der en genannten Farbstoffe oder Eisenvitriols enthalten, in lte Lösung von $\dot{K}\dddot{C}r_2$ gestellt, so bleibt der Leim unslich. Darauf hat der Verf. die Methode einer Schnellrberei, Farbengerberei und Mineralgerberei gegründet.

6. Einige Minuten mit gelöschtem Kalk gekocht verrt Leimlösung die Eigenschaft zu gelatiniren und giebt eim Verdunsten eine gummiähnliche, farblose, in kaltem asser und gesättigter Kochsalzlösung lösliche Masse, elche im letztern Fall mit Thonerdesalz einen in reinem lten Wasser löslichen Niederschlag erzeugt. Jener gumiähnliche Leim, in passender Menge mit reinem Leim ermischt, giebt ein Gemisch von der Beschaffenheit des ewöhnlichen Tischlerleims, welches nach dem Trocknen

eine unbiegsame, glasige Masse darstellt, die zu gewissen Jahreszeiten feucht, zwischen den Lippen klebrig wird und sich theilweis in kaltem Wasser löst. Bekanntlich bildet sich die gummiähnliche Beimischung des gewöhnlichen Tischlerleims durch längeres Kochen bei der Bereitung, theils auch wohl durch Einwirkung des rückständigen kaustischen Kalks, von dem das Leimleder nicht sorgfältig gereinigt war. Bisweilen bringt man den Leim nicht zum Gerinnen und sucht den Grund davon meist in gewitterhafter Luft; er liegt aber wohl näher in dem anwesenden Kalk. —

XXXV.
Ueber die Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart organischer Substanzen. Anwendung auf den Tabak.

Von

Th. Schloesing.

(Ann. de Chim. 3. sér. tom. XL, p. 479.)

(Mit Abbildungen auf Tafel I.)

Bekannt ist die Methode von Pelouze*) zur Bestimmung der Salpetersäure und insbesondere des salpetersauren Kalis. Zum Theil gestützt auf die Reduction der Uebermangansäure durch Eisenchlorür setzt diese Methode voraus, dass das salpetersaure Salz vollkommen frei von Substanzen ist, welche fähig sind, Uebermangansäure augenblicklich zu reduciren; ich sage augenblicklich, weil eine Substanz, die eine gewisse Zeit nöthig hätte, um eine ähnliche Erscheinung hervorzubringen, keinen merklichen Fehler in der Bestimmung verursachen würde, da die Reduction der Uebermangansäure durch Eisenchlorür sogleich erfolgt.

*) Dies. Journ. XL, 324.

Allein es giebt besonders unter den organischen Verbindungen sehr viele, welche die Uebermangansäure im Augenblick des Zusammentreffens mit ihr reduciren. Ist ein Nitrat mit einer solchen Substanz verunreinigt, so ist die Methode von Pelouze, wie derselbe auch selbst angegeben hat, nicht anwendbar. Es ist nun zwar bisweilen möglich, durch geeignete Processe jene, die Bestimmung hindernden Substanzen zu entfernen, allein im Allgemeinen sind solche Trennungsmethoden nicht hinlänglich genau, besonders wenn die Salpetersäure in einem Gemisch organischer Verbindungen, z. B. in einem Pflanzenauszug zu bestimmen ist.

Da ich wünschte, den Gehalt verschiedener Tabaksorten an Salpetersäure ze ermitteln, und hierbei die Anwendung der Uebermangansäure unmöglich war, suchte ich ein anderes Verfahren ausfindig zu machen. Die Methode, deren ich mich bediente, schien mir genau und allgemein genug, um der Veröffentlichung werth zu sein; und ich zaudre nicht, sie mitzutheilen, da die Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart organischer Substanzen für die Entscheidung mehrerer wichtiger Fragen von Bedeutung ist. Hierher gehören die Fragen über die Bildung und Zersetzung der Salpetersäure unter natürlichen Einflüssen, über den Gehalt an Salpetersäure in den Bodenarten, Düngern, Pflanzen, Wässern aller Art, über die Rolle, welche die Salpetersäure bei der Vegetation spielt; ferner die Frage, ob die grünen Blätter die Eigenschaft besitzen, sie zu ersetzen, um ihren Stickstoff in stickstoffhaltige Verbindungen überzuführen.

Diese Abhandlung zerfällt in drei Theile:

In dem ersten werde ich eine Methode angeben, um die Salpetersäure zu bestimmen, wo sie nicht neben organischen Substanzen vorkommt.

In dem zweiten Theile werde ich zeigen, dass diese Methode auch für den Fall, dass die Salpetersäure mit organischen Substanzen verunreinigt ist, noch angewendet werden kann.

In dem dritten Theile werde ich als Beispiel für die

Anwendbarkeit dieser Methode meine Resultate, die ich bei Untersuchung des Tabaks erhalten habe, mittheilen.

Auch habe ich Versuche angestellt, welche nachweisen sollten, dass dieselbe Methode einer allgemeineren Anwendung fähig sei, z. B. zur Bestimmung der salpetersauren Salze in den Wässern und Bodenarten, bei ihrer Zersetzung unter dem Einflusse faulender Körper, und endlich bei Entscheidung der Frage über die Assimilation der salpetersauren Salze während der Vegetation.

Erster Theil.

Die Versuche von Pelouze haben gezeigt, dass die Salpetersäure bei Gegenwart von kochender Salzsäure und Eisenchlorür vollständig in Stickstoffoxydgas, welches entweicht, und Sauerstoff, welcher die Salzsäure zersetzt, zerlegt wird; es bildet sich Wasser und das Eisenchlorür wird in Chlorid verwandelt.

Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$NO_5 + 6FeCl + 3HCl = NO_2 + 3Fe_2Cl_3 + 3HO.$$

Auf diesem Prozess beruht die Methode von Pelouze, auf demselben beruht auch die meinige; sie besteht in Folgendem:

Man verwandelt die Salpetersäure in Stickstoffoxyd, sammelt das Gas, befreit es von jedem andern Gase, das saure Eigenschaften besitzt, verwandelt es durch Zuführung von Sauerstoff in Salpetersäure und bestimmt diese mittelst titrirten Kalksacharates.

Die Operationen lassen sich mit Hülfe des Tab. I. Fig. 1. abgebildeten einfachen Apparates ausführen. Die Salzsäure, das Eisenchlorür und die Salpetersäure reagiren in einem Ballon *A* auf einander; das gebildete Stickstoffoxydgas entweicht zugleich mit vielen Salzsäuredämpfen in eine Glocke *B*, welche über einer Quecksilberwanne steht und mit Quecksilber und Kalkmilch vollkommen gefüllt ist. Sind die sauren Dämpfe durch das Alkali vollständig absorbirt, so wird das Stickstoffoxydgas aus der Glocke *B* in einen Ballon *C* gebracht. *D* ist ein Sauerstoffbehälter, aus

welchem man den Sauerstoff in den Ballon *C* leiten kann, um das Stickstoffoxydgas in Salpetersäure zu verwandeln.

Die einzelnen Manipulationen sind folgende:

Man bringt zunächst das gelöste salpetersaure Salz in den Ballon *A*, dessen ausgezogener Hals durch eine vulkanisirte Caoutchoucröhre *a* mit einer engen Glasröhre *b* verbunden wird; an dieser ist eine zweite Caoutchoucröhre *c* von geringem innern Durchmesser angelegt, deren Länge ungefähr 15 Centimeter beträgt. Es ist wesentlich, dass der Ballon, bevor die Einwirkung des salpetersauren Salzes auf das Eisenchlorür beginnt, von Luft befreit wird; geschieht dies nicht, so wird das Stickstoffoxydgas sogleich ganz oder theilweise in Untersalpetersäure verwandelt, welche durch das Alkali unter der Glocke *B* absorbirt wird. Man kocht daher die Lösung des Salzes, bis sie nur noch ein geringes Volumen einnimmt; damit sie während des Kochens nicht Salpetersäure verliert, muss sie alkalisch, oder wenigstens neutral sein.

Ist die Luft ausgetrieben, so taucht man, bevor man das Sieden unterbricht, das Ende der Röhre *c* in ein Glas, welches eine Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure enthält und entfernt dann die Lampe. Der Ballon erkaltet; die Lösung wird absorbirt; um die Absorption zu reguliren, drückt man die Röhre *c* mehr oder minder zwischen den Fingern. Ist nur noch sehr wenig Eisenlösung auf dem Boden des Gefässes, so fügt man Salzsäure hinzu, die man ebenfalls absorbiren lässt; dies Letztere wiederholt man drei bis vier Mal. Die Säure wird in einzelnen Portionen zugesetzt, damit die Röhren *c*, *b*, *a* ausgewaschen werden; denn enthielten dieselben noch Eisenchlorür, so würde das Salz später in die Glocke *B* mit fortgerissen werden, wo das Eisenoxyd einen Verlust an Stickstoffoxyd verursachen müsste.

Ist die Säure in den Apparat gebracht, so schliesst man die Röhre *c* mittelst einer Klemme, die einfach aus einem umgebogenen Drahte bestehen kann, taucht das [illegible]le derselben unter das Quecksilber in der Wanne und [illegible]t sie in die Glocke *B*. Man setzt die Lampe wieder unter den Ballon *A*, um die Reaction, welche die Salpeter-

säure in Stickstoffoxydgas verwandelt, vor sich gehen zu lassen; dann öffnet man die Röhre *c* wieder, indem man die Klemme entfernt. Hierbei tritt eine scheinbare Schwierigkeit ein; entfernt man die Klemme zu schnell, so kann Quecksilber in den Ballon steigen, entfernt man sie zu spät, so droht eine Explosion; doch entgeht man leicht dieser doppelten Gefahr, wenn man die Klemme wegnimmt, sobald man die Lampe unter den Ballon gesetzt hat, und ihre Wirkung durch den Druck der Finger ersetzt. Man lässt den Druck nach, bis eine Quecksilbersäule in der Röhre *b* erscheint, und vermindert ihn in kurzen Zeitintervallen allmählich immer mehr, um zu sehen, ob das Quecksilber noch steigt; fällt es, so kann man die Röhre *c* loslassen.

In 7 bis 8 Minuten tritt die Reaction vollkommen ein; ist sie beendigt, so nimmt man die Röhre *c* unter der Glocke *B* hervor. In letztere hat man zuvor mittelst einer umgebogenen Pipette Kalkmilch gebracht, welche durch Kochen von Luft befreit worden ist. Das Stickstoffoxydgas wird so von jeder Spur sauren Dampfes befreit. Dasselbe muss nun in den Ballon *C* gebracht und daselbst wieder in Salpetersäure verwandelt werden.

Die Glocke *B* muss in eine Spitze auslaufen, an welcher sich ein Caoutchoucrohr anlegen lässt. Der Hals des Ballon *C* ist ebenfalls in eine Spitze ausgezogen, und mittelst eines vulkanisirten Caoutchoucrohrs *d* mit einer in rechtem Winkel gebogenen Glasröhre *e* verbunden, welche letztere an ihrem Ende wieder ein Caoutchoucrohr von 10 Centim. Länge trägt. Der Ballon *C* enthält reines Wasser, das man bis zur Entfernung der Luft kocht; dann verbindet man das Caoutchoucrohr mit der Spitze der Glocke *C* und bricht das Ende dieser Spitze ab. Anfangs schlägt sich der Dampf in der Glocke nieder, aber bald beginnt ein entgegengesetzter Strom, und das Stickstoffoxydgas steigt in den Ballon. Geht dies zu schnell vor sich, so beugt man dem vor, indem man die Röhre *f* mit den Fingern drückt; wenn die Kalkmilch in der Glocke bis an den Rand der Röhre *f* tritt, so schliesst man die Röhre *f* mittelst der schon erwähnten Klemme.

Der grösste Theil des Stickstoffoxydes ist nun schon in den Ballon *C* getreten, doch befindet sich noch ein Theil in den Röhren *d*, *e*, *f* und in der Spitze der Glocke; um diesen auszutreiben, bringt man 20 bis 30 C.-C. Wasserstoff, der frei von Sauerstoff*) ist, durch die untere Oeffnung in die Glocke. Man lässt das Gas absorbiren, und nachdem die Klemme wieder auf die Röhre *f* gesetzt ist, bindet man dieselbe von der Glocke los. Der Sauerstoffbehälter *D* ist mittelst eines Caoutchoucrohres *g*, welches mit einem Hahn *r* versehen ist, mit einer kleinen Glasröhre *h* verbunden; an diese legt man das Caoutchoucrohr *f* an, öffnet den Hahn und entfernt die Klemme. Der Sauerstoff steigt in den Ballon. Man schliesst den Hahn *r*, trennt die Röhren *h* und *f* und wartet eine Viertelstunde, welche Zeit zur Condensation der salpetersauren Dämpfe nöthig ist. Nun ist nur noch die Säure mittelst Kalksacharats zu bestimmen. Hierbei erwähne ich nur, dass, wenn die alkalische Flüssigkeit wie gewöhnlich mit Schwefelsäure titrirt ist, man mit dem Quotienten $^{54}/_{40}$ der Aequivalente der Salpeter- und Schwefelsäure multiplicirt, um den für Schwefelsäure bestimmten Gehalt in den der Salpetersäure entsprechenden zu verwandeln.

Anstatt anfangs die Lösung des salpetersauren Salzes in den Ballon *A* zu bringen, kann man zuerst das Eisenchlorür darin kochen, und dann die Lösung des salpetersauren Salzes wie die Salzsäure durch Absorption hinzu gelangen lassen. Hat man das Eisenchlorür nicht vorräthig, so bereitet man es sogleich in dem Ballon, indem man Eisendraht in verdünnter Salzsäure löst.

Man kann fragen, warum ich das Stickstoffoxydgas in Salpetersäure verwandle, anstatt unmittelbar das Volumen

*) Ich verschaffe mir in wenig Minuten den zu mehreren Analysen hinreichenden Wasserstoff, indem ich einige Zinkstücken in einer mit Entwicklungsrohr versehenen kleinen Flasche mit verdünnter Schwefelsäure behandle. Bevor ich das Gas auffange, treibe ich die Luft des Rohres aus, indem ich durch Erwärmen in der Flasche die Bildung von Schaum veranlasse. Dieser Schaum treibt, indem er bis zum Entwicklungsrohr steigt, die Luft vollständig aus.

des Gases zu messen. Dies geschieht, um die Salpetersäure auch bei Gegenwart organischer Substanzen bestimmen zu können, denn es ist klar, dass bei der Reaction des Eisenchlorürs und der Salpetersäure auf die organischen Stoffe Gase entweichen können, die durch das Alkali der Glocke *B* nicht absorbirt werden. Man müsste demnach das Stickstoffoxydgas, nachdem es umgefüllt und einmal gemessen ist, auf gewöhnliche Weise absorbiren lassen, und sich überzeugen, dass es keinen Rückstand lässt; oder wenn ein solcher bliebe, so müsste man diesen bestimmen. Diese Operationen sind ohne Zweifel langwieriger und verlangen mehr Sorgfalt, als die Umwandlung des Stickstoffoxydgases in Salpetersäure. Ausserdem schadet bei meiner Methode die Gegenwart fremdartiger Gase (ausser dem Sauerstoffgase) wenig. Dieselben können weder sauer noch alkalisch sein, da sie sich aus einer sauren Flüssigkeit entwickelt haben, und mit einer alkalischen in Berührung gewesen sind; sie können daher ohne jene Eigenschaft, die ausschliesslich dem Stickstoffoxyd zukommt, nämlich sich durch einfache Berührung mit Sauerstoff in Säure zu verwandeln, keinen Einfluss auf die Bestimmung haben.

An diese Details schliesse ich noch einige Beobachtungen an, deren Erklärung nicht überflüssig erscheint.

Bekanntlich verwandelt sich das Stickstoffoxydgas, wenn man es unter einer Glocke bei Gegenwart einer alkalischen Flüssigkeit mit einigen Blasen Sauerstoff versetzt, nicht in Salpetersäure, sondern in salpetrige Säure, welche sogleich vom Alkali absorbirt wird. Demnach ist nur ein Aequivalent Sauerstoff statt dreier Aequivalente erforderlich, um ein Aequivalent Stickstoffoxydgas verschwinden zu machen, und, wenn man die Bestimmung nach meiner Methode ausführt, so kommt auf 1 Sauerstoff ein Verlust von 6,75 Säure. Man wird folglich nicht genug Sorgfalt auf das Austreiben der Luft aus dem Apparate verwenden können. Längeres Kochen genügt, um die beiden Ballons *A* und *C* vollkommen zu reinigen. Die Glocke *B* könnte dagegen einige Luftblasen an den Wänden zurückhalten, wenn man sie, um sie mit Quecksilber zu füllen, einfach

in die Wanne tauchte; man beugt jedoch diesem Uebelstande vor, wenn man die Glocke mit Wasser füllt, bevor man das Quecksilber in dieselbe bringt.

Nach 5 bis 6 Bestimmungen muss man die Röhren *a* und *c* erneuern, da dieselben von kochender Salpetersäure schnell angegriffen werden und sich nach einigen Operationen verstopfen oder zerreissen.

Wenn die Spitze der Glocke *B* abgebrochen werden muss, befindet sie sich innerhalb einer Caoutchoucröhre; sie muss daher, wenn die Analyse nicht gefährdet werden soll, eine besondere Gestalt haben. Ist sie zu stark, so ist es schwierig, sie durch einen Druck mittelst der Finger auf das sie umgebende Caoutchoucrohr zu zerbrechen; ist sie zu sehr ausgezogen, so läuft man Gefahr, sie beim Einführen in das Caoutchoucrohr zu zerbrechen. Die geeignetste Form ist Fig. 2. in natürlicher Grösse dargestellt. Man macht auf *a* mit einer scharfen Spitze einen schwachen Strich. Dieselbe Glocke kann sehr oft dienen.

Am Ende der Spitze befindet sich immer eine kleine Menge Kalk, welche daselbst durch Capillarität zurückgehalten wird. Wollte man das Erkalten des Ballons *C* abwarten, bevor man die Spitze abbricht, so würde dies Alkali durch die Röhren *d*, *e*, *f* gerissen werden und könnte bis in den Ballon gelangen, woraus ein bedeutender Fehler entstehen müsste. Man muss deshalb bis zu dem Augenblick, in welchem man die Spitze abbricht, den Ballon erhitzen; der Dampf, der jetzt einen grössern Druck als die Atmosphäre ausübt, dringt in die Glocke, der Kalk wird somit in dieselbe hineingerissen, anstatt durch das Stickstoffoxydgas herausgeführt zu werden.

Die Glocke *B* ist ein einfacher Vorstoss, welcher an seiner Verengerung ausgezogen ist. Während die Reaction im Ballon *A* vor sich geht, condensiren sich die Dämpfe bisweilen nicht schnell genug in der Glocke, und diese läuft Gefahr, umgeworfen zu werden; in diesem Falle taucht man sie in die Wanne ein, wodurch sie abgekühlt wird. Sie muss übrigens das drei- bis vierfache Volumen des Gases, das man aufzufangen denkt, fassen.

Wenn die Caoutchoucröhren eng sind, und man im Innern derselben die Spuren der Nath nicht erkennt, so ist es überflüssig, sie zu binden; es genügt, die Glasröhren, an welche sie angelegt werden, fettig zu machen.

In Folgendem gebe ich die Resultate der Versuche, die ich anstellte, um die Genauigkeit meiner Methode für den Fall zu prüfen, dass die angewendeten salpetersauren Salze rein sind.

I. 339 Milligrm. reines salpetersaures Kali:

gefundene Salpetersäure 180,8 Mgrm. } Fehler 0,2 Mgrm.
berechnete „ 181,0 „

II. 200 Milligrm. salpetersaures Kali:

gefundene Salpetersäure 106,8 Mgrm. } Fehler 0,0 Mgrm.
berechnete „ 106,8 „

III. 100 Milligrm. salpetersaures Kali:

gefundene Salpetersäure 52,5 Mgrm. } Fehler 0,9 Mgrm.
berechnete „ 53,4 „

IV. 43,75 Milligrm. salpetersaures Kali:

gefundene Salpetersäure 22,3 Mgrm. } Fehler 1,06 Mgrm.
berechnete „ 23,36 „

V. 22,5 Milligrm. salpetersaures Kali:

gefundene Salpetersäure 10,7 Mgrm. } Fehler 1,3 Mgrm.
berechnete „ 12,0 „

In diesen fünf Versuchen war das Doppelte bis Dreifache der der Theorie nach nöthigen Menge Eisenchlorür angewendet worden; in den drei ersten betrug das Volumen der reagirenden Flüssigkeit 25 bis 30 Cubikcentim., in den beiden letzten 10 bis 15 Cubikcentim.

Ich wollte versuchen, ob ein sehr grosser Ueberschuss an Eisen nicht nachtheilig wirkte:

VI. 0,150 Grm. salpetersaures Kali und 4 Grm. Eisen (also ungefähr das 16-fache der nach der Theorie hinreichenden Menge):

gefundene Salpetersäure 0,08003 Grm. } Fehler 0,2 Mgrm.
berechnete „ 0,08010 „

VII. 0,020 Grm. salpetersaures Kali und 4 Grm. Eisen (also das 125-fache der hinreichenden Menge:

gefundene Salpetersäure 0,0103 Grm. } Fehler 0,38 Mgrm.
berechnete „ 0,01068 „

In diesen beiden Fällen war das Eisen durch die verdünnte Salzsäure in dem Ballon *A* angegriffen worden. Der Salpeter war wie die zur Reaction nöthige Salzsäure durch Absorption eingeführt.

Diese Versuche beweisen die Genauigkeit der Methode (wenn die Nitrate frei von organischen Substanzen sind); zugleich bemerkt man, dass in den fünf ersten der Fehler wächst, je nachdem die Menge der Salpetersäure abnimmt; man muss daraus schliessen, dass die Reaction, bei welcher sich das Stickstoffoxydgas bildet, weniger vollkommen ist, wenn die Verdünnung der Lösung der Salpetersäure eine gewisse Grenze überschreitet. In diesem Falle ist es, wie der Versuch VII. beweist, vortheilhaft, die Menge des Eisenchlorürs beträchtlich zu vermehren. Dies erklärt sich, wenn man annimmt, dass die Moleküle der Salpetersäure und des Eisenchlorürs in einer verdünnten Lösung zu entfernt von einander liegen, und folglich schwer auf einander reagiren, dass dem aber abgeholfen wird, wenn man die Moleküle einander nähert, indem man den Gehalt an Eisen vermehrt.

Doch reicht die verbessernde Wirkung eines Ueberschusses an Eisen nicht hin, wenn man kleine Mengen Salpetersäure mit grosser Genauigkeit bestimmen will. In diesem Falle muss der Apparat so eingerichtet sein, dass man nur 1 oder 2 Cubikcentimeter von der reagirenden Flüssigkeit anwenden kann. Die Veränderungen, die ich getroffen, beziehen sich nur auf den Apparat, in welchem die Reaction vor sich geht. Die Glocke *B* und der Ballon *C* bleiben dieselben, nur muss *C* kleiner sein.

Der Ballon *A* der Fig. 1. ist durch eine Röhre *T* Fig. 3. ersetzt, deren Länge 10 Centim., deren innerer Durchmesser 1 Centim. beträgt. Das eine Ende derselben ist geschlossen, das andere ist ausgezogen und durch ein vulkanisirtes Caoutchoucrohr mit einem Entwicklungsrohr *u* verbunden. 1 oder $1^1/_2$ Centim. vom Boden der Röhre *T* ist eine Röhre *t* angeschmolzen, welche durch ein Caoutchoucrohr mit einer Röhre *T'* in Verbindung steht; diese letztere ist von grünem Glase, 15 Centim. lang, an beiden Enden ausgezogen und mit geglühten oder reducirten Kupfer-

spähnen gefüllt; sie ruht auf einem Roste und ist durch ein Caoutchoucrohr mit einem Apparat in Verbindung gesetzt, in welchem man Kohlensäure mittelst Marmor und Salzsäure entwickeln kann.

Die Lösung des salpetersauren Salzes wird zunächst in einer Schale bis zu einem möglichst kleinen Volumen abgedampft und dann durch einen kleinen ausgezogenen Trichter in die Röhre *T* gebracht. Trichter und Schale werden ausgewaschen und dann die Lösung in der vom Apparate getrennten Röhre *T* abgedampft, was über einer Spirituslampe mit kleiner Flamme geschehen kann. Ist die Flüssigkeit eingedampft, so lässt man die Röhre *T* erkalten, und setzt einige Tropfen Salzsäure hinzu, welche Eisenchlorür gelöst enthält.

Man legt sogleich das Entwicklungsrohr *u* an und taucht das Ende desselben in ein mit Wasser gefülltes Glas; darauf saugt man durch die Röhre *t* 1 oder 2 Tropfen Wasser, welche auf der Salzsäure schwimmen, ohne sich sogleich mit ihr zu vermischen. Hierdurch verhindert man, dass der Strom Kohlensäure, welcher sogleich durch den Apparat streichen wird, Spuren von Salpetersäure in Gasform mit sich fortführt. Man fügt nun sofort den Apparat so, wie Fig. 3. zeigt, zusammen, legt Kohlen unter den Rost und entwickelt einen Kohlensäurestrom. Dieser Strom muss ziemlich langsam gehen, damit jede Spur Sauerstoff in der Röhre *T'* zurückgehalten wird. Nach einigen Minuten enthält die Röhre *T* keine Luft mehr, sie ist ersetzt durch ein Gas, welches von dem Alkali der Glocke *B* bis auf einige Spuren Stickstoff vollständig absorbirt wird; dies letztere Gas ist jedoch ohne nachtheiligen Einfluss. Man setzt nun die Glocke *B* über die Röhre *u* und erhitzt *T*. Die Reaction geht in einigen Augenblicken vor sich. Das gebildete Stickstoffoxydgas wird durch den Kohlensäurestrom in die Glocke *B* mit fortgerissen. Ist die Reaction beendet, so wartet man, bevor man die Glocke entfernt, bis die Kohlensäure die letzten Spuren von Stickstoffoxydgas in dieselbe geführt hat, worauf man durch Schütteln der alkalischen Lösung die vollständige Absorption der Kohlensäure beschleunigt. Zur alkalischen Flüssigkeit

wählt man aber jetzt nicht mehr Kalkmilch, da diese die Kohlensäure zu langsam absorbiren würde, sondern concentrirte, heisse Kalilauge. Man fährt nun mit der Bestimmung fort, wie bereits angegeben wurde; es ist jedoch vortheilhaft, bevor man die Spitze von *B* abbricht, die kleine Menge des gesammelten Stickstoffoxydgases mit 15 bis 20 C.-C. Wasserstoff, der frei von Sauerstoff ist, zu verdünnen. Ich stütze mich hierbei auf folgende zwei Versuche:

I. 1,72 C.-C. einer Lösung von salpetersaurem Kali, welche pro Liter 3 Grammen, also 5,16 Milligrm. Salpeter enthielt:

gefundene Säure 2,62 Milligrm.
berechnete „ 2,75 „ } Fehler 0,13 Milligrm.

II. 0,62 C.-C. derselben Lösung, enthaltend 1,86 Mgrm. Salpeter:

gefundene Säure 0,89 Milligrm.
berechnete „ 0,99 „ } Fehler 0,1 Milligrm.

Das angewendete Sacharat muss natürlich sehr verdünnt sein.

Ich halte die Röhre *T'* für unerlässlich; bei einigen Versuchen, in welchen ich sie wegliess, enthielt die Kohlensäure immer Spuren von Sauerstoff, und der begangene Fehler schwankte zwischen 0,2 und 0,4 Milligrm.

Die Röhre *t* ist an *T* angeschmolzen, weil ein Kork durch die kochende Salzsäure angegriffen werden würde und Spuren von eingeschlossener Luft abgeben könnte.

Diese Methode der Salpetersäurebestimmung kann, wenn man diese Details liest, wohl subtil und langwierig erscheinen; allein die ganze Operation lässt sich in einer Stunde ausführen, vorausgesetzt, dass der Apparat vorher in Stand gesetzt ist; übrigens ist auch dies bald geschehen. Mit den beschriebenen Manipulationen muss man sich ohne Zweifel erst vertraut machen, allein der Vortheil, den die Methode bietet, ist der Mühe werth.

Zweiter Theil.

Ich will jetzt nachweisen, dass die im ersten Theile meiner Abhandlung beschriebene Methode zur Bestimmung der Salpetersäure auch bei Gegenwart organischer Substanzen anwendbar ist.

Zuvor ist jedoch zu untersuchen, welchen Einfluss organische Substanzen auf die Hauptreactionen in diesem Verfahren ausüben können.

Betrachten wir eine Lösung, welche ein salpetersaures Salz, Eisenchlorür, einen Ueberschuss mässig concentrirter Salzsäure und organische Substanzen enthält; die Flüssigkeit sei zum Sieden erhitzt.

Das Eisenchlorür strebt, die Salpetersäure in einer sehr reinen Weise zu zersetzen, indem Stickstoffoxydgas und Sauerstoff frei werden, welcher letztere sogleich das Eisenchlorür in eine höhere Chlorverbindung verwandelt. Allein viele organische Substanzen reagiren gleichfalls auf Salpetersäure und bilden nicht allein Stickstoffoxydgas, sondern auch theils salpetrigsaure Dämpfe, die durch Alkali absorbirt werden, theils Stickstoffoxydul oder Stickstoff, welche sich durch einfache Berührung mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Salpetersäure verwandeln. Wenn sich nun in unserer Flüssigkeit organische Substanzen auf diese Weise verhalten, wenn das Eisenchlorür anstatt allein die Reaction zu bedingen, einen Theil der Salpetersäure der Einwirkung der organischen Substanzen überlässt, so ist eine solche Bestimmung mit einem Fehler behaftet.

Noch kann man annehmen, dass die organischen Substanzen die Salpetersäure zersetzen, um sich mit salpetrigsauren Dämpfen zu verbinden; doch scheint diese Hypothese etwas kühn, wenn man bedenkt, dass diese Reaction nur mit einer concentrirten Säure vor sich geht.

Noch wäre denkbar, dass sich eine stickstoffhaltige Substanz auf Kosten der Salpetersäure oxydirte und aus ihrem eignen Stickstoff Stickstoffoxydgas bilde, woraus eine neue Fehlerquelle entspringen würde. Doch ist dies kaum anzunehmen, da es viel wahrscheinlicher ist, dass

der Stickstoff der Substanz dem Sauerstoffe, dem Kohlenstoffe und Wasserstoffe überlassen wird.

Gegen solche Einwendungen wird man erwiedern, dass die Salpetersäure in der reagirenden Flüssigkeit überaus verdünnt und daher ohne Einfluss auf die organischen Substanzen ist. Allein es ist zu bedenken, dass diese Säure nicht in dem Grade geschwächt ist, in welchem sie verdünnt ist, denn sie ist nicht mit Wasser sondern mit Salzsäure vermischt, und diese letztere muss dieselbe Concentration bewirken, die man beobachtet, wenn man gewöhnliche Schwefelsäure zu Salpetersäure setzt. Ueberdies muss die Salzsäure mit der Salpetersäure Königswasser bilden, welches zwar sehr schwach, aber doch mehr als einfach mit Wasser verdünnte Salpetersäure geeignet sein muss, auf organische Substanzen zu reagiren.

Man sieht hieraus, dass ich es nicht bei diesen theoretischen Beobachtungen bewenden lassen konnte, sondern zu Versuchen meine Zuflucht nehmen musste.

Der Plan, nach welchem diese Versuche auszuführen waren, war vorgezeichnet. Man musste die Bestimmung mit bekannten Mengen salpetersaurer Salze vornehmen, die mit verschiedenen organischen Substanzen, besonders mit solchen, die sich in den Pflanzen vorzüglich finden, verunreinigt waren.

Ich wendete zuerst verschiedene stickstoffhaltige Substanzen an, dann einige Säuren, endlich neutrale Stoffe, Zucker, Gummi. Das verwendete Eisen habe ich zu meinem Nachtheile, wie sich später ergeben wird, nicht gewogen, doch betrug die Menge desselben nie über 1 Grm.

I. 100 Milligrm. salpetersaures Kali, 500 Milligrm. Harnstoff:

gefundene Salpeters.	53,15	Mgrm.	Fehler 0,25 Mgrm.
berechnete „	53,40	„	

II. 100 Mgrm. salpeters. Kali und Amandin (Amygdalin?) (diese Substanz wurde in Salzsäure gelöst in den Ballon *A* gebracht):

gefundene Salpeters.	53,4	Mgrm.	Fehler 0,0 Mgrm.
berechnete „	53,4	„	

III. 100 Mgrm. salpeters. Kali und Gluten (in salzsaurer Lösung in den Ballon *A* gebracht):

gefundene Salpeters. 53,08 Mgrm. } Fehler 0,32 Mgrm.
berechnete „ 53,40 „ }

IV. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 400 Mgrm. Asparagin:

gefundene Salpeters. 78,8 Mgrm. } Fehler 1,3 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ }

V. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. fein gepulvertes Indigblau:

gefundene Salpeters. 78,0 Mgrm. } Fehler 2,1 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ }

VI. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 400 Mgrm. Leim (da die Gegenwart dieser Substanz die Lösung zähe machte, wurde ein Tropfen Oel hinzugefügt, um während des Kochens die Bildung von Schaum zu verhindern):

gefundene Salpeters. 77,0 Mgrm. } Fehler 3,1 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ }

VII. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 300 Mgrm. Weinsäure, 300 Mgrm. Citronsäure, 300 Mgrm. zweifach-äpfelsaures Ammoniak. gesättigt mit Kali:

gefundene Salpeters. 78,6 Mgrm. } Fehler 1,5 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ }

VIII. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 300 Mgrm. Gerbsäure, gesättigt mit Kali (unter Zusatz eines Tropfens Oel):

gefundene Salpeters. 78,1 Mgrm. } Fehler 2,0 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ }

IX. 100 Mgrm. salpeters. Kali und 400 Mgrm. Benzoësäure, 400 Mgrm. Salicylsäure, die neutralisirt waren:

gefundene Salpeters. 54,6 Mgrm. } Fehler 1,2 Mgrm.
berechnete „ 53,4 „ }

X. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. Ulminsäure von Braconnot, mit Kali gesättigt:

gefundene Salpeters. 78,0 Mgrm. } Fehler 2,1 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ }

XI. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. Rohrzucker:

gefundene Salpeters. 76,6 Mgrm. } Fehler 3,5 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ }

XII. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. Mannit:

gefundene Salpeters. 78,0 Mgrm. } Fehler 2,1 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „

XIII. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. Stärke (das Eisenchlorür war in dem Ballon *A* dargestellt und erhitzt; der Salpeter und die Stärke wurden durch Absorption in denselben gebracht):

gefundene Salpeters. 77,2 Mgrm. } Fehler 2,9 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „

XIV. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. *Gummi arabicum:*

gefundene Salpeters. 78,5 Mgrm. } Fehler 1,6 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „

XV. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 400 Mgrm. Colophonium:

gefundene Salpeters. 78,7 Mgrm. } Fehler 1,4 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „

XVI. 100 Mgrm. salpeters. Kali und 400 Mgrm. Ricinusöl:

gefundene Salpeters. 51,9 Mgrm. } Fehler 1,5 Mgrm.
berechnete „ 53,4 „

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass die organischen Substanzen, abgesehen von einigen, die keine Einwirkung auf die Salpetersäure üben, einen Fehler veranlassen, welcher jedoch zu gering ist, als dass die Methode für weniger genau gehalten werden könnte:

Noch will ich zeigen, dass man im Allgemeinen die Grösse des Fehlers vermeiden kann.

Ich sagte am Anfang dieser Abhandlung, dass man nicht viele organische Substanzen vollständig aus ihren Lösungen abscheiden könne; doch gelingt dies theilweise, und das ist hier oft von Vortheil.

Wenn die organischen Substanzen dem Eisenchlorür einen kleinen Theil der Salpetersäure entziehen, so müssen die relativen Mengen beider einen Einfluss auf die Reaction geltend machen. Je mehr organische Substanzen vorhanden sind, um so grösser wird der Fehler sein, und je mehr Eisen man anwendet, um so weniger wird die Wirkung der organischen Substanzen bemerkbar sein.

Fast ist es überflüssig, diese Behauptung durch den Versuch zu beweisen; allein ich habe gleiche Gewichtsmengen Salpetersäure bei Gegenwart derselben organischen Substanz bestimmt, indem ich die Mengen der letzteren wie die des Eisens variiren liess, und um die corrigirende Wirkung eines Ueberschusses von Eisen besser nachweisen zu können, wählte ich diejenige organische Substanz, deren Gegenwart den grössten Fehler herbeizuführen schien, nämlich den Rohrzucker.

I. 150 Mgrm. salpeters. Kali, 500 Mgrm. Zucker, 500 Mgrm. Eisen:

gefundene Salpeters. 73,3 Mgrm. } Fehler 4,8 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ }

II. 150 Mgrm. salpeters. Kali, 500 Mgrm. Zucker, 1 Grm. Eisen:

gefundene Salpeters. 76,7 Mgrm. } Fehler 3,4 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ }

III. 150 Mgrm. salpeters. Kali, 500 Mgrm. Zucker, 4 Grm. Eisen:

gefundene Salpeters. 78,0 Mgrm. } Fehler 2,1 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ }

Also durch hinreichende Vermehrung des Eisens (eine solche ist, wie wir sahen, ohne Nachtheil) gelangt man selbst in sehr ungünstigen Fällen zu sehr genauen Resultaten; dabei sind die relativen Mengen der Salpetersäure und des Zuckers ohne Einfluss, d. h. der Fehler vergrössert sich nicht, wenn man sehr kleine Mengen Säure bei Gegenwart eines verhältnissmässig sehr grossen Ueberschusses an Zucker bestimmt.

IV. 20 Mgrm. salpeters. Kali, 500 Mgrm. Zucker, 4 Grm. Eisen:

gefundene Salpeters. 9,7 Mgrm. } Fehler 1,0 Mgrm.
berechnete „ 10,7 „ }

Vermindert man dagegen die Menge des Eisens, während man die des Zuckers vermehrt, so wird der Fehler beträchtlicher.

V. 150 Mgrm. salpeters. Kali, 1 Grm. Zucker, 500 Mgrm. Eisen:

gefundene Salpeters. 71,6 Mgrm. } Fehler 8,5 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ }

Es wird demnach immer vortheilhaft sein, die organischen Substanzen möglichst zu entfernen und einen grossen Ueberschuss an Eisen anzuwenden.

In Folgendem fasse ich das Gefundene kurz zusammen:

Im Allgemeinen hindern die organischen Substanzen nicht, bei Bestimmung der Salpetersäure ein hinreichend annäherndes Resultat zu erhalten.

Sind dieselben in grosser Menge zugegen, und sind sie von der Art, dass sie einen erheblichen Fehler veranlassen können, so ist es gut, sie möglichst zu entfernen.

Ist eine Abscheidung der organischen Stoffe nicht möglich, während dieselben doch im Stande sind, einen Theil der Salpetersäure zu zersetzen, so kann man wenigstens ihre Wirkung durch einen hinreichenden Ueberschuss an Eisenchlorür vermindern.

Jedenfalls ist es vortheilhaft, viel mehr Eisen anzuwenden, als der Theorie nach nöthig wäre, um die Salpetersäure in Stickstoffoxydgas umzuwandeln.

Um vollkommen sicher zu sein, muss man ein Mittel kennen, durch welches die Resultate meiner analytischen Methode controlirt werden können:

Ich habe auf folgende Beobachtung eine Controle basirt:

Bezeichne A eine bei Gegenwart organischer Substanzen zu bestimmende Menge Salpetersäure; jene mögen bei der Bestimmung einen gewissen Fehler, z. B. $^1/_{50}$ A verursachen. Hätten wir vor der Bestimmung zu A eine Menge B von Salpetersäure gesetzt, so würden die organischen Substanzen auch auf B reagirt haben, und der Fehler würde grösser sein als $^1/_{50}$ A; ich will nicht sagen, dass dieser der Säuremenge proportional, also $= {}^1/_{50}$ A $+$ $^1/_{50}$ B sei, sondern nur, dass er grösser sei.

Man theile die Lösung des salpetersauren Salzes in zwei gleiche Theile; der eine diene zur Bestimmung, zu dem andern setze man ein bekanntes Gewicht von Salpeter, und führe gleichfalls eine Bestimmung aus. Wenn die organischen Substanzen ohne Einfluss sind, so wird man

bei der zweiten Bestimmung einen Ueberschuss an Säure finden, der demjenigem genau gleich ist, welchen man in den zweiten Theil der Lösung gebracht hat; ist der Ueberschuss geringer, so beweist die Differenz, dass die organischen Substanzen einen Fehler veranlassen und giebt zugleich ein Maass, letzteren annäherungsweise zu bestimmen. Natürlich müssen beide Versuche unter Umständen ausgeführt werden, welche eine Vergleichung möglich machen.

Der grösseren Klarheit wegen ist im Vorausgehenden angenommen, dass die Operationen bei der Analyse keinen Fehler herbeiführen. Dies ist nun nicht der Fall, daher ist die durch den Controlversuch gefundene Differenz nur eine Complication des durch die organischen Substanzen veranlassten Fehlers und desjenigen Fehlers, mit welchem die Analyse behaftet ist. Eine Controle von absoluter Genauigkeit kann man jedoch nicht verlangen.

Dritter Theil.

Die einfachste Art, die Salpetersäure in dem Tabak zu bestimmen, würde darin bestehen, dass man eine gewisse Menge, z. B. 10 Grm. gepulverte Blätter, in den Ballon *A* brächte, Wasser hinzufügte und mit dem Gemisch nach der angegebenen Methode verführe. Doch spricht hiergegen die Anwesenheit der organischen Substanzen.

Die Tabakblätter geben durchschnittlich 20 p. C. Asche; demnach enthalten 10 Grm. etwa 8 Grm. organische Bestandtheile. Jede der Substanzen, welche diese 8 Grm. bilden, kann während der Hauptreaction eine kleine Menge Salpetersäure consumiren, daher kann die Summe aller partiellen Fehler, wenn auch der einzelne zu vernachlässigen wäre, doch von Bedeutung werden. Nun wird zwar der Einfluss der organischen Substanzen durch einen Ueberschuss von Eisen vermindert, allein bei Gegenwart von 8 Grm. organischer Bestandtheile würde man 20 bis 30 Grm. Eisen zufügen müssen, während vielleicht nur einige Milligramme Salpetersäure zu bestimmen sind. Die Genauigkeit der Bestimmung würde demnach durch die angeführten Beispiele nicht mehr verbürgt werden.

Man wird daher besser zunächst den grössten Theil der organischen Substanzen zu entfernen suchen; dies gelingt auf verschiedene Weisen. Die folgende scheint mir ihrer Einfachheit wegen die beste.

Der bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Tabak wird äusserst fein gepulvert; man wägt 10 Grm. davon ab, befeuchtet dieselben mit 15 bis 20 Grm. Wasser, mengt den Tabak nach einer kurzen Digestion, z.B. mit gebröckeltem Sandstein, grobem Sand, gestossenem Glas etc. und bringt das Ganze in einen Verdrängungsapparat, um den Tabak vollständig auszuziehen. Die Gegenwart der fremdartigen Bestandtheile bewirkt, dass das Lösungsmittel den Tabak leichter durchdringt; allein würde er sich zusammensetzen, und in Folge seiner feinen Zertheilung das Abfliessen der Flüssigkeit sehr verzögern. Man fügt noch eine Quantität Alkohol hinzu, so dass der Ballon des Apparats, der 200 Cubikcentim. fasst, zur Hälfte gefüllt ist; dann lässt man den Tabak ungefähr 6 Stunden ausziehen. Die Anwendung einer Spirituslampe gestattet das Kochen zu reguliren, so dass die Operation allein vor sich geht und man nur dann und wann nachzusehen braucht.

Die Salpetersäure kann im Tabak an Kali, Kalk, Magnesia, Ammoniak und Nikotin gebunden sein; alle diese Salze sind in Alkohol löslich, das salpetersaure Kali löst sich jedoch nur schwer; es ist daher, um den Tabak sicher vollständig auszuziehen, vortheilhaft, etwas Wasser in den Ballon zu giessen; der Alkohol, welcher destillirt, ist dann weniger concentirt und zur Lösung des salpetersauren Kalis geeigneter.

Noch ist es gut, die Flüssigkeit schwach alkalisch zu machen. Die meisten Tabake enthalten einen Ueberschuss von Aepfelsäure und Citronensäure. Der Alkohol nimmt dieselben auf und sie befinden sich in dem Ballon in Berührung mit den salpetersauren Salzen. Es ist nun wohl nicht unmöglich, dass die organische Säure einen Theil der Salpetersäure frei macht, und dass letztere in einer kochenden alkoholischen Lösung zersetzt wird. Die zweite Annahme ist nicht unwahrscheinlich, und die erstere kann man nach folgendem Versuche nicht verwerfen:

Man löse reine Oxalsäure in Aether und bringe zur Lösung gepulverten Salpeter, filtrire und verdampfe den Aether. Einige Tropfen Wasser, welche zurückbleiben, enthalten Salpetersäure, wie die einfache Reaction mit Schwefelsäure und Eisenvitriol beweist. Wiederholt man den Versuch mit Aether, welcher frei von Oxalsäure ist, so findet man in dem beim Verdampfen bleibenden Rückstand keine Spur Salpetersäure; diejenige, welche man in dem ersten Versuche fand, war offenbar durch die organische Säure frei gemacht worden.

Ausserdem ist bekannt, dass kräftige flüchtige Mineralsäuren durch organische Säuren aus ihren Salzen ausgetrieben werden können.

Ist der Tabak erschöpft, so verdampft man die Flüssigkeit in einer Schale; indem der Alkohol entweicht, setzen sich die Harze, Wachse und Fette ab. Man engt den Auszug bis auf ein Volumen von 1 bis 2 Cubikcentim. ein und bringt ihn in ein Fussglas. Es ist unnütz zu filtriren, denn die ausgeschiedenen Substanzen haften an der Schale; man wäscht sie zwei bis drei Male mit einigen Tropfen Wasser aus, so dass der ganze Auszug mit Einschluss der Waschwässer 4 bis 5 Cubikcentimeter beträgt. Man bringt ihn ohne weitere Behandlung durch Absorption aus dem Glase in den Ballon *A*, nachdem das Eisenchlorür in demselben bereitet und gekocht worden ist.

Soll die Analyse richtig werden, so müssen natürlich alle salpetersauren Salze durch den Alkohol aus dem Tabak ausgezogen und die organischen Substanzen müssen hinlänglich entfernt sein.

Die erste Bedingung wird erfüllt, wenn der Tabak sehr fein gepulvert war. Man behandelt denselben mit Wasser, kocht, filtrirt, verdampft; nimmt den Rückstand mit wenig Alkohol auf, filtrirt und verdampft aufs Neue. Der abermalige Auszug kann auf ein sehr geringes Volumen eingeengt werden, weil er aus einem schon mit Alkohol behandelten Tabak hervorgegangen ist. Sucht man in demselben Salpetersäure, wie wenn es sich um eine Bestimmung handelte, so erhält man nur Spuren von Stickstoffoxyd.

Die zweite Bedingung ist gleichfalls erfüllt. Der Auszug ist frei von aller Holzfaser und frei vom grössten Theil der eiweissartigen und der braunen Substanzen, welche aus der Veränderung derselben hervorgehen; ausserdem sind fast alle Salze mit organischer Säure abgeschieden, die äpfelsauren, citronsauren, oxalsauren, pectinsauren, ulminsauren Kalk- oder Kalisalze, ferner die Harze, Wachse und Fette. Auch Stärke und Pflanzenschleim würden durch den Alkohol entfernt worden sein, wenn der Tabak deren enthielte. Man findet im Auszug alles Nikotin und Ammoniak, kleine Mengen von braunen Substanzen und Harzen, die durch das Nikotinsalz gelöst wurden; ferner Salzsäure, Salpetersäure, Essig-, Aepfel- und Citronsäure. Das Nikotin ist der vorwaltende Bestandtheil im Auszug, und dieser ist hinlänglich von organischen Substanzen befreit, um zur Salpetersäurebestimmung zu dienen.

Folgendes habe ich bei Ausführung des am Ende des zweiten Theils dieser Arbeit beschriebenen Controlversuchs gefunden:

I. Ein Auszug von 20 Grm. Tabak (*Lot*) wurde in zwei gleiche Theile getheilt.

Der Theil No. 1. gab:

Salpetersäure: 48 Milligrm.

2 Grm. Eisen wurden angewendet.

Der Theil No. 2. wurde mit 150 Mgrm. salpetersaurem Kali versetzt und gab:

Salpetersäure: 129 Mgrm.

Es wurden ebenfalls 2 Grm. Eisen angewendet.

Die Differenz zwischen beiden Resultaten betrug 81 Mgrm.; 80,1 Mgrm. Säure waren dem Theil No. 2. zugesetzt worden.

II. Ein Auszug von 20 Grm. Tabak (*Ille-et-Vilaine*) wurde in zwei gleiche Theile getheilt.

Der Theil No. 1 gab:

Salpetersäure: 37,3 Mgrm.

2 Grm. Eisen wurden angewendet.

Der Theil No. 2. wurde mit 100 Mgrm. salpetersaurem Kali versetzt und gab:

Salpetersäure: 91,3 Mgrm.

Es wurden ebenfalls 2 Grm. Eisen angewendet.

Die Differenz zwischen beiden Resultaten beträgt 54 Mgrm.; 53,4 Mgrm. Säure waren dem Theile No. 2. zugesetzt worden.

Wenn die in diesen Auszügen enthaltenen organischen Substanzen einen wesentlichen Fehler veranlasst hätten, so würden die Differenzen zwischen den Resultaten der Theile No. 1. und No. 2. beträchtlich geringer gewesen sein, als die Mengen der zu den Theilen No. 2. zugesetzten Säure. Jene sind aber im Gegentheil, wenig grösser, was ganz natürlich ist, sobald die organischen Substanzen keinen merklichen Fehler herbeiführen, denn dann tritt der Fehler, mit welchem das Verfahren behaftet ist, hervor, und bekanntlich ist bei gleichen Volumen der reagirenden Flüssigkeit der Verlust an Säure um so grösser, je geringer die Menge der vorhandenen Säure ist. Demnach muss der Verlust, welcher bei den mit den Theilen No. 1. ausgeführten Bestimmungen eintrat, grösser sein als derjenige, welchen man bei den Theilen No. 2. erleidet.

Ich habe die Resultate, welche der Tabak liefert, ausführlicher angegeben, weil die meisten Vegetabilien bei einer gleichen Behandlung Auszüge geben, die wenig organische Substanzen enthalten, so dass der hier betrachtete Fall als ein allgemeiner angesehen werden kann.

Leider habe ich bei der Bestimmung des Gehaltes sehr vieler Tabaksorten an Salpetersäure nicht den eben angegebenen Weg eingeschlagen, obgleich er zu den genauesten Resultaten führt. Ich muss gestehen, dass ich bei den ersten Versuchen, die mir zeigen sollten, ob die organischen Substanzen bei meiner Methode einen Fehler veranlassten, diejenigen Substanzen angewendet habe, welche die Resultate am wenigsten ändern, und indem ich zu schnell von den angewendeten auf alle organische Substanzen schloss, hielt ich die Ausnahme für die Regel; ich nahm an, dass die organischen Substanzen keinen merklichen Einfluss auf die Genauigkeit der Methode ausübten, und behandelte zur Bestimmung des Salpetersäuregehaltes vieler Tabaksorten nicht einen Extract, sondern die gepulverten Blätter selbst. Als ich meinen Irrthum

erkannte, habe ich den ganzen zweiten Theil dieser Arbeit wiederholt, der demnach um so mehr Vertrauen verdient. Ich habe es nicht für rathsam gehalten, auch meine Tabakanalysen zu widerholen, und zwar hatte ich folgende Gründe:

Ich fand durch Analysen, die zur Vergleichung vorgenommen wurden, dass, wenn unmittelbar mit den Blättern operirt worden war, der Fehler, den der Ueberschuss an organischen Substanzen herbeigeführt hatte, nie das Zehntel der wirklich vorhandenen Salpetersäure überstieg. Ein solcher Fehler stört, wenngleich er beträchtlich ist, die aus meinen Analysen abgeleiteten Schlüsse nicht. Ich habe nachgewiesen, dass der Salpetersäuregehalt in verschiedenen Proben derselben Tabaksorte, die auf gleiche Weise in benachbarten Orten bereitet waren, schwankt, dass also die Natur des Bodens einen bedeutenden Einfluss auf den Gehalt der Tabaksorten an salpetersauren Salzen ausübt. Es ist jedoch von wenig Interesse, die Salpetersäure mit äusserster Genauigkeit zu bestimmen, so lange nicht Analysen der Bodenarten, in denen die Tabake gewachsen, ausgeführt worden sind.

In folgender Tabelle sind die Resultate meiner Analysen angegeben, und zwar sind die Procente auf den in Gay-Lussac's Wasserbad getrockneten Tabak bezogen.

Unter ausgeripptem Blatt verstehe ich das Tabakblatt, dem die Hauptrippe, nicht aber die seitwärts gehenden Nerven genommen sind.

Französische Tabake.

		Salpetersäure.
Nord	Ausgeripptes Blatt	1,49 p. C.
	Rippe	5,00
Pas de Calais	Ausger. Bl.	1,74
	Rippe	5,99
Elsass	Ausger. Bl.	0,23
	Rippe	0,46
Ille-et-Vilaine	Ausger. Bl.	0,48
	Rippe	2,10
Lot	Ausger. Bl.	0,60
	Rippe	2,08

		Salpetersäure.
Lot-et-Garonne	Ausgeripptes Blatt	0,90 p. C.
	Rippe	1,98

Tabake von Algier.

Algier. Colon. (Provinz Algier).	Ausger. Bl.	0,74
	Rippe	6,10
Algier. Arab. (Provinz Algier).	Ausger. Bl.	0,14
	Rippe	1,04

Europäische Tabake.

Holland	Ausger. Bl.	2,00
	Rippe	5,12
Ungarn (Szegedin)	Ausger. Bl.	0,39
	Rippe	3,11
Ungarn (Debreczin)	Ausger. Bl.	0,02
	Rippe	0,43
Mazedonien	Ausger. Bl.	0,02
	Rippe	0,25

Tabake.

Maryland	Ausger. Bl.	0,09
	Rippe	0,74
Kentucky	Ausger. Bl.	0,97
	Rippe	5,67
Havana	Ausger. Bl.	0,14
	Rippe	0,72
Brasilien	Ausger. Bl.	0,08
	Rippe	1,80
Paraguay	Ausger. Bl.	1,80
	Rippe	4,70
Java	Ausger. Bl.	0,02
	Rippe	0,15

Es überrascht, dass der Gehalt der Rippen an S
tersäure den der Blätter oft so bedeutend übersteigt. E
Rippen enthalten gegen 6 p. C. Salpetersäure, dem
sprechen 11 p. C. Salpeter. Nähert man einem Häu
von Pulver dieser Rippen ein angezündetes Streichhölz
so schreitet die Verbrennung freiwillig nach und nach
wärts, und man beobachtet das rasche Abbrennen, we
den stark salpeterisirten Substanzen eigenthümlich is

Ausserdem sieht man, wie schwankend der Salpetersäuregehalt der verschiedenen Tabaksorten ist; die äussersten Grenzen sind für die ausgerippten Blätter 0,02 und 2,00 p. C.; für die Rippen 0,15 und 6,10 p. C. Zwischen dem Salpetersäuregehalt und den physikalischen oder chemischen Eigenschaften des Tabaks habe ich keine Beziehung nachweisen können; auch besteht kein Verhältniss zwischen der Menge der salpetersauren Salze und der Verbrennbarkeit des Tabaks. Der Kentucky-Tabak brennt ziemlich schlecht und ist reich an salpetersauren Salzen. Die Tabake von Java, Brasilien und Maryland brennen gut und sind arm an Nitraten; der ungarische Tabak enthält deren nicht viel und brennt ausgezeichnet.

Sehr interessant würde ein Vergleich der Tabake und der Bodenarten, auf denen sie gebaut wurden, hinsichtlich ihres Gehaltes an Nitraten sein.

Die ungleiche Vertheilung der salpetersauren Salze tritt nicht nur hervor, wenn man die Rippen mit den Blättern vergleicht, sondern auch, wenn man die verschiedenen Theile einer Rippe oder eines ausgerippten Blattes unter sich vergleicht.

Für einige schöne Blätter des *Lot*-Tabaks habe ich die in den verschiedenen Theilen der Rippen, Blätter und Nerven enthaltenen Mengen Salpetersäure bestimmt.

Die Rippen, welche ungefähr wie Fig. 4. zeigt in drei Partien getheilt waren, gaben folgende Resultate:

Partien No. 1.	2,50 p. C.	Salpetersäure.
„ „ 2.	3,30 „	
„ „ 3.	1,35 „	

Die Salpetersäure vermindert sich also da, wo das Blatt dünner wird. Dass die Partien No. 1. einen geringern Gehalt an Salpetersäure als die Partien No. 2. haben, rührt daher, dass sie ausser einem Theile der Rippe das Gewebe (*caboche*) enthalten, welches die Rippe mit dem Stiel verbindet.

Die Blätter wurden in zwei Partien getheilt, wie ebenfalls aus Fig. 4. zu ersehen ist; sie gaben folgende Resultate:

Partie No. 1.	0,43 p. C.	Salpetersäure.
„ „ 2.	0,24 „	

Der Gehalt an Salpetersäure scheint also in den von der Rippe entfernteren Theilen des Blattes abzunehmen.

Die Seitennerven besitzen dieselbe physikalische Beschaffenheit als die Hauptrippe; man sollte also annehmen, dass sie ebenfalls reicher an Salpetersäure wären, als das eigentliche Blatt, doch beweist der Versuch das Gegentheil.

Nerven	0,44	Salpetersäure.
Blätter, frei von Rippen und Nerven	0,38	

Noch habe ich untersucht, ob der Hauptsitz der Nitrate in einer Rippe sich in dem Gefässbündel, oder in dem Gewebe, das dieses umgiebt, befindet. Beide enthielten fast gleich viel.

Gefässe	2,67	Salpetersäure.
Umliegendes Gewebe	3,00	

Bekanntlich hat der zur Schnupftabakfabrikation bestimmte Tabak zwei Gährungen zu bestehen, die eine in Masse, die andere in Behältern; beide zusammen dauern ungefähr 18 Monate. Während derselben bleibt der Gehalt an Salpetersäure unverändert. Dies ist um so merkwürdiger, da sich bei der fauligen Gährung die salpetersauren Salze sehr schnell zersetzen. Ich hoffe hierüber später noch einige Beobachtungen mittheilen zu können.

Die verschiedenen Mengen Säure, die ich in Tabaken, bei welchen die Gährung verschieden weit vorgeschritten war, gefunden habe, sind folgende:

Tabak in Massen (Mittel aus verschiedenen Proben ders. Masse)	0,74 p. C. im getrockn. T.
Erstes Einbringen in die Behälter	0,73
Erste Umfüllung	0,70
Zweite „	0,72
Dritte „	0,72

Diese Zahlen beweisen hinlänglich, dass die salpetersauren Salze während der Gährung des Tabaks der Zersetzung widerstehen.

XXXVI.
Chemische Zusammensetzung des Algerits und Apatits.

1. *Algerit.*

In dem *Journ. of the Boston natur. history Society VI*, 118 beschreibt T. S. Hunt unter dem Namen Algerit ein neues Mineral, dessen Analyse er und später auch Crossley (Sillim. 2. Ser. X, 77) gemacht haben. Dana (Sillim. 2. Ser. XV, 440) war erstaunt über das veränderte Aussehen des von ihm untersuchten Exemplars und fand im Aeussern der quadratischen Prismen die grösste Aehnlichkeit mit Skapolith. Whitney (Sillim. Amer. Journ. 2. Ser. XVII. No. 50, p. 206) glaubt durch die Analyse eines ihm von Herrn Alger gelieferten Materials Dana's Ansicht erwiesen zu haben, dass es ein in Zersetzung begriffener Skapolith (Wernerit) sei. Die Analysen von Hunt und Crossley, so wie die von Whitney beweisen dies auch durch ihre grossen Abweichungen.

Die Resultate der Untersuchung Whitney's sind folgende:

Vor dem Löthrohr schwärzt sich das Mineral ein wenig, schmilzt bald, bläht sich ansehnlich auf, giebt ein farbloses Glas und leuchtet lebhaft.

Ein ausgesuchtes, möglichst wenig verändertes Stück verlor beim Glühen 6,2 p. C. Wasser, ein anderes, anscheinend mehr verändertes, 6,68 p. C. An Chlorwasserstoffsäure gab das Mineral bei langer Digestion nur ein wenig Kalk ab (wahrscheinlich von beigemengtem kohlensauren Kalk). Der grössere Theil des Minerals wurde beim Glühen hellroth, der andere blieb ungeändert, unter dem Mikroskop waren weisse Schuppen (augenscheinlich Glimmer) sichtbar.

Die Resultate der Analyse, zu welcher jedoch nur eine geringe Menge Materials verwendet werden konnte, sind folgende:

$\dddot{Si}$	52,09
$\dddot{Al}$ u. $\dddot{Fe}$	18,63
Phosphors. Kalk	8,22
$\dot{Ca}\ddot{C}$	4,41
$\dot{H}$	6,68
Verlust, Kali u. Natron?	9,97

Alle verschiedenen Proben, die geprüft wurden, enthielten phosphorsauren Kalk. Die von Brewer und Garrett untersuchte Substanz (Dana Mineral. 3. edit., p. 680) scheint ebenfalls ein veränderter Skapolith zu sein.

2. *Apatit.*

Als Beitrag zur Entscheidung über den Chlor- und Fluorgehalt des Apatits mit Bezug auf die Formel G. Rose's hat Whitney ein Exemplar untersucht, welches von einem grossen grünlich-gelben Krystall abgebrochen und an den Ecken durchscheinend war. Von den beiden Analysen wurde in der einen die Phosphorsäure mittelst Quecksilber, in der andern der Kalk mittelst Schwefelsäure und Alkohol ausgeschieden. Das Resultat war:

	I.	II.
Unlösliches	0,29	0,25
$\dot{Ca}$	53,50	53,37
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	43,28	43,17
Cl	—	1,02
F	Spur	Spur

Berechnet aus:

$\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	93,77	93,54
CaCl	1,59	1,59
CaF	3,04	3,02

Die Analysen stimmen zwar gut unter einander überein, geben aber doch einen zu geringen Gehalt an Chlor- und Fluorcalcium, denn nach der Berechnung (Ca = 250, Cl = 443,3, P = 400, F = 235,4) sollte enthalten:

der Chlorapatit		der Fluorapatit	
$\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	89,41		92,34
CaCl	10,59	CaF	7,66

XXXVII.
Jeber die Einwirkung des Kochsalzes bei der Bildung der Mineralien.

Von

J. G. Forchhammer.

(Pogg. Ann. XCI, p. 568.)

Die Beobachtung, dass im Meerwasser, in den Schaalen on Seethieren und in Korallenstücken nicht unbeträchticke Mengen phosphorsaurer Kalkerde und Fluorcalciums nthalten sind, führte den Verf. zu Versuchen über die Darstellung des Apatits auf nassem Wege. Er löste phoshorsauren Kalk in kohlensaurem Wasser, fügte etwas Chlorcalcium hinzu und liess langsam verdampfen. Da liese Versuche ohne Erfolg waren und überdies das Vorkommen des Apatits in der Natur (in der Lava, im Dolerit und Granit u. s. w.) seine Entstehung auf plutonischem Wege wahrscheinlich macht, so schmolz er phosphorsauren Kalk mit Chlornatrium zusammen und fand in der That n der langsam abgekühlten Masse Höhlungen mit säulenförmigen Krystallen erfüllt, welche letztere die Zusammensetzung des Chlorapatits zeigten, denn sie enthielten in 00 Theilen:

Salzsäure	5,61
Kalk	5,80
Phosphors. Kalk	88,07
Eisenoxyd	Spur

Schmilzt man 1 Theil Kochsalz mit $^1/_4$ Th. weiss gerannter Knochen zusammen, so erhält man ebenfalls rystalle, und zwar des Chlor-Fluor-Apatits ($^2/_3$ Chlor, $^1/_3$ luor-Apatit).

Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als echsseitige Prismen mit Zuspitzung und gleichen denen on Capo di Bove ausserordentlich. Ihr spec. Gewicht in ulverform ist = 3,069 (das des Chlor-Fluor-Apatits 3,166 is 3,235) und ihre Härte grösser als die des Flussspaths.

Die Leichtlöslichkeit des Apatits in schmelzendem Kochsalz ist ein sehr gutes Mittel, um Phosphorsäure in Stein- und Erdarten zu entdecken. Der Verf. hat Grünsteine aus der scandinavischen Ur- und Uebergangsformation, aus den Geschieben und aus dem Trappgebiet Grönlands, Basalt oder Lava aus Island, Basalt von Steinheim, drei Varietäten Granit und Gneus von Bornholm und zwei Varietäten Glimmerschiefer geprüft, und in allen Phosphorsäure gefunden. Er schmolz die Gesteine mit 50 p. C. Kochsalz und fand, wenn die Masse einigermaassen schmelzbar war, das Kochsalz in Gestalt eines leicht trennbaren Kuchens auf dem Silicat, und in den Höhlungen des Kochsalzkuchens fanden sich dann die Apatitkrystalle. Auch im Ackerboden fand er in einer Tiefe, wo keine Pflanzenwurzel hindringt, Phosphorsäure, und zwar in 1 Pfund eines Mergels (mit 10 p. C. $\dot{C}a\ddot{C}$) von der Insel Möen 1,527 Gran. In den Schmelzprodukten der Bodenarten mit Kochsalz lässt sich auch deutlich die Anwesenheit des Fluors nachweisen, und er fand dasselbe in einem Thonmergel und gelben Lehm von Möen, einem Mauerstein aus Cyprinenmergel von Flensburg, in Marschthon von der Insel Sylt und in Gartenboden aus der Nähe von Kopenhagen. Humose Boden müssen, wenn Phosphorsäure in ihnen nachgewiesen werden soll, vor dem Schmelzen mit Kochsalz in der Muffel geröstet werden, sonst reducirt sich auf Kosten der organischen Substanz der Phosphor und verbindet sich mit dem Eisen aus dem Eisenoxyd.

Neben dem Apatit findet man auch in dem Kochsalzkuchen glimmerartige Blättchen, vorzugsweise in dem obern Theil des Kuchens. Sie sind dünn und biegsam, bestehen aus Kieselsäure, Thonerde, Oxyden des Eisens, Magnesia, Kali und Fluor, und haben somit alle Merkmale des Glimmers.

Das Vorkommen des Apatits in den scandinavischen Magneteisensteinlagern veranlasste den Verf. zu Versuchen über das Verhalten des Kochsalzes gegen Morasterz, welches ausser den sonst bekannten Bestandtheilen auch Kieselerde, Kalk und Titansäure enthielt. Als er 1 Pfund

Morasterz mit $^1/_2$ Pfund Kochsalz erhitzte, trennte sich das Kochsalz nicht vom Erz; es entstanden Höhlungen, theils leer, theils mit Kochsalz gefüllt, und in letztern fanden sich nach Auflösen des Kochsalzes Apatitkrystalle, in ersteren kleine Octaëder auf der Wand sitzend. Das Morasterz war schwarz geworden, hart wie Stahl und wirkte auf die Magnetnadel, mit einem Wort Magneteisenstein. Morasterz für sich derselben Hitze ausgesetzt schmolz nicht und verhielt sich anders. Daraus schliesst der Verf., dass das Kochsalz für Umwandlung mechanisch abgesetzter Substanzen in krystallinische von grosser Bedeutung sei, ohne die Entstehung der scandinavischen Magneteisensteinlager auf diese Weise erklären zu wollen.

Da viele Silicate und Aluminate ihre blaue oder violette Färbung einer Beimengung phosphorsauren Eisens verdanken, wie Cyanit, Saphirin, Spinell, Corund, Flussspath und Apatit, so suchte der Verf. aus Erhitzen von $\dot{Na}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ mit $\dot{Fe}\dddot{S}$ die fragliche Verbindung darzustellen, und da dieses Gemisch unschmelzbar war, fügte er einen Ueberschuss von Kochsalz hinzu. Nach $^1/_2$stündiger Weissgluth war die geschmolzene Masse gleichförmig und ungefärbt, die mit der Tiegelwand verschmolzene Partie aber war 2—3 Linien dick violblau gefärbt; auf der Oberfläche fanden sich glimmerartige hochrothe Blättchen. Beim Auflösen in Wasser blieb ein feines krystallinisches Pulver zurück. Wenn aber der Tiegel Risse bekommt oder durch lange andauernde Hitze viel Kochsalz verflüchtigt wird, so findet man in der Kochsalzmasse glimmerartige Krystallblättchen, die aus Phosphorsäure, Eisenoxyd und Eisenoxydul bestehen und fein zerrieben tief blau aussehen.

Das geschmolzene farblose phosphorsaure Eisenoxydul wird durch Auswaschen mit Wasser höher oxydirt, färbt sich aber nicht blau, wie Vivianit, sondern durchläuft eine Farbenschattirung von Isabellgelb bis Dunkelbraun, ohne dass dabei grünliche oder bläuliche Tinten auftreten. Es scheint demnach, dass phosphorsaures Eisen besonders im Verein mit Thonerde eine Reihe von Farben giebt, die zwischen Dunkelviolett bis rein Blau liegen und dass die

vom phosphorsauren Eisenoxydul gefärbten Mineralien bei späterer Oxydation gelb und roth werden, wie z. B. der Cyanit.

Aus dem angeführten Verhalten des Kochsalzes bei hoher Tempeatur zieht der Verf. den Schluss, dass dasselbe bei der Bildung von vulkanischen und plutonischen Gesteinen späterer Zeit eine ähnliche Rolle gespielt haben möge; auch andere Salze, wie Chlorcalcium und kohlensaurer Kalk können auflösend und Krystalle bildend gewirkt haben.

In dem Tiegel, worin das phosphorsaure Eisenoxydul mit Kochsalz geschmolzen war, hatte die Tiegelmasse eine bemerkenswerthe Veränderung erlitten. Der sandige Thon gab nun eine feine Schichtung zu erkennen, die an vielen Stellen schiefrig war, ähnlich den glimmerreichen Gebirgsarten. An diesen Stellen waren langgezogene Poren, häufig mit den krystallinischen Blättchen des phosphorsauren Eisenoxyduls gefüllt. Die Aehnlichkeit dieses Gebildes mit den sogenannten metamorphischen Gesteinen führt den Verf. zu dem Gedanken, dass letztere auf analoge Art entstanden sein können.

XXXVIII.

Ueber Zusammensetzung und Metamorphosen einiger Sedimentärgesteine.

In Bezug auf seine frühere Mittheilung über *Parophit* (s. dies. Journ. LXI, pag. 508) giebt T. S. Hunt (Philos. Magaz. April 1854. Vol. VII. No. 45, p. 233) nachträgliche Notizen, denen wir Nachstehendes entnehmen.

Die grünen Sandsteine der Hudsonflussgruppe (untere silurische Formation), welche bei St. Nicolas, südlich von St. Lorenz, nahe bei Quebeck sich finden, enthalten dünne Lager von grünlichem, bläulichem oder röthlichem Schiefer eingelagert, welche durch eingedrungene Trappgesteine i

ıe serpentinähnliche Substanz verwandelt sind, den Pa-
phit. Derselbe wird unter Wasserverlust beim Glühen
au, zersetzt sich nur unvollständig mit Salzsäure. Die
er Analysen, welche theils durch Schmelzen mit kohlen-
ıurem Natron, theils durch Erhitzen mit CaF und $\dot{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{S}}$ an-
estellt sind, ergaben in 100 Th.:

$\dddot{\mathrm{Si}}$	48,60
$\dddot{\mathrm{Al}}$	27,90
$\dot{\mathrm{Fe}}$	5,67
$\dot{\mathrm{Ca}}$	1,51
$\dot{\mathrm{Mg}}$	2,20
$\dot{\mathrm{K}}$	5,30
$\dot{\mathrm{Na}}$	1,91
$\dot{\mathrm{H}}$	7,40
	100,49

Die übrigen drei Analysen stimmen mit b. c. d. der
:hon früher (a. a. O.) mitgetheilten genau überein.

Die Gesteine, welche reich an Dysyntribit sind (dies.
ourn. LX, 280), einem dem Parophit ähnlichen Mineral,
ält der Verf. für veränderte sedimentäre. Bemerkens-
erth ist der grosse Gehalt an Alkalien in den Schiefern
on St. Nicolas. Auch ein anderer rother Schiefer vom Fluss
tchmin, der zu derselben Formation gehört, enthielt in
)0 Theilen:

$\dddot{\mathrm{Si}}$	66,00
$\dddot{\mathrm{Al}}$ u. $\dddot{\mathrm{Fe}}$	24,60
$\dot{\mathrm{K}}$	3,67
$\dot{\mathrm{Na}}$	2,22
$\dot{\mathrm{H}}$	3,00
$\dot{\mathrm{Mg}}\dot{\mathrm{Ca}}$	Spuren

Eine Reihe guter *Dachschiefer* zeigte, wie nachstehende
nalysen ausweisen, einen ebenfalls bedeutenden Alkali-
ehalt. Das Aufschliessen geschah theils mit $\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\mathrm{C}}$, theils
it $\dot{\mathrm{Ca}}\ddot{\mathrm{C}}$ und NH_4Cl nach L. Smith.

	I.	II.	III.	IV.
[illegible]	[illegible]	[illegible]	60,50	57,00
[illegible]	[illegible]	16,55	19,70	20,10
[illegible]	[illegible]	5,31	7,83	10,98
[illegible]	[illegible]	1,59	1,12	1,23
[illegible]	[illegible]	2,35	2,20	3,39
[illegible]	[illegible]	1,74	3,18	1,73
[illegible]	[illegible]	1,31	2,20	1,30
[illegible]	[illegible]	2,20	3,30	4,40

[illegible] unter silurisch); purpurblau, [illegible] glimmerartigem Glan [illegible] beinahe rechtwinklig zu [illegible] Spec. Gew. = 2,884.

I. [illegible] silurischer Schiefer von Westbury, [illegible] auf der Oberfläche, durchsche [illegible] Spec. Gew. = 2,711.

II. [illegible] von Wales, dem von I. sehr äh [illegible] Spec. Gew.

IV. von den Brüchen aus Angers in Frankreich, von I. sehr ähnlich, aber mehr durchscheinend, perl [illegible] auf der Spaltfläche. Spec. Gew. = 2,882.

Spuren von Mangan fanden sich in allen. In I [illegible] ein Theil des Eisens als Oxyd vorhande [illegible] ein Jahrhundert lang als Dachbeklei [illegible] glaubt der Verf., dass ein Theil de [illegible] ausgewaschen sein mag. Diese Muthmaas [illegible] durch das Verhalten der Schiefer g [illegible] Wenn sie nämlich gut ausgelaugt werden, s [illegible] dem Wasser alkalische Reaction. Daher [illegible] die Mineralquellen jener Schiefer so viel [illegible] Alkalien und alkalische Chloride, einige nan [illegible]

[illegible] Thone des St. Lorenz-Th [illegible] Mengen von Alkalien. Der röth [illegible] von Rivière à la Graisse, Rigaud, ist äus [illegible] in Wasser suspendirt und giebt an S [illegible] Thonerde und Eisenoxyd, 3,97 Kalk [illegible] Seine Zusammensetzung ist in 100

$\dddot{Si}$	50,81	(aus dem Verlust)
$\dddot{\bar{Al}}$	21,70	
$\dddot{\bar{Fe}}$	5,60	
$\dot{Ca}$	5,32	
$\dot{Mg}$	2,62	
$\dot{K}$	2,85	
$\dot{Na}$	2,61	
$\dddot{\ddot{P}}$	0,74	
$\ddot{C}$	3,25	
$\dot{H}$	4,50	
	100	

Ein anderer Thon aus der Nachbarschaft von Montreal, ler mit 13,5 p. C. Sand und Magneteisenstein vermischt war, gab einschliesslich der Einmengungen in 100 Th.:

$\dddot{Si}$	65,53	(aus dem Verlust)
$\dddot{\bar{Al}}$	13,15	
$\dddot{\bar{Fe}}$	8,50	
$\dot{Ca}$	1,73	
$\dot{Mg}$	1,14	
$\dot{K}$	1,76	
$\dot{Na}$	2,35	
$\dddot{\ddot{P}}$	0,54	
Organ. Substanz u. $\dot{H}$	5,30	
	100	

XXXIX.

Darstellung des metallischen Chroms.

Bei seinen weitern elektrolytischen Untersuchungen ist unsen (Pogg. Ann. XCI, p. 619) zu dem Resultat gengt, dass er die Einflüsse, von denen des Stroms zertzende Kraft abhängt, festgestellt hat. Die *Dichtigkeit* des roms ist es, welche den wichtigsten Einfluss auf die emischen Wirkungen ausübt. Die Dichtigkeit ist = romintensität, dividirt durch die Polfläche, an der die ektrolyse erfolgt. Andererseits ist von grossem Einfluss

die relative Menge der Gemischtheile des zu elektrolysirenden Stoffs. Je nach dem Querschnitt des negativen Pols erhält man z. B. aus einer Lösung von Chromchlorid in Wasser bei gleichbleibender Stromstärke Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder metallisches Chrom. Vermehrt man bei gleichbleibender Stromstärke und Poloberfläche den Gehalt der Lösung an Chromchlorür, so scheidet sich bald neben Oxydul auch Metall aus und schliesslich nur Metall.

Um schwer reducirbare Metalle aus ihren Lösungen auszuscheiden, nimmt B. als Zersetzungszelle einen in einem Porzellantiegel stehenden, mit Salzsäure angefüllten und im Wasserbade heiss erhaltenen Kohlentiegel, in welchem eine kleine Thonzelle, mit der elektrolytischen Flüssigkeit gefüllt, steht. Der positive Pol ist die innere Hohlfläche des Kohlentiegels, der negative wird durch einen in die Thonzelle gestellten schmalen Platinstreifen gebildet. In diesem Apparat hat B. Chrom, Mangan und andere Metalle aus ihren wässrigen Chloridlösungen reducirt.

Chrom erhielt er in mehr als 50 Quadratmillimeter grossen Blechen, die auf der dem Platintiegel anliegenden Fläche metallglänzend und von der Farbe des Eisens waren, aber durchaus spröde. Nur dieses Chrom ist chemisch rein, es ist an feuchter Luft etwas beständiger als Eisen und wird von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, aber schwierig, zu Oxydulsalz gelöst. Von Salpetersäure, selbst kochender, wird es nicht angegriffen. An der Luft geglüht verbrennt es zu Chromoxyd. Das spec. Gewicht des Metalls ist $^2/_7$ höher als das gewöhnlich angeführte und entspricht fast genau dem aus dem Atomvolum der Magnesiagruppe abgeleiteten.

Wenn während der Elektrolyse sich die Stromdichtigkeit vermindert, so scheidet sich statt Chrom sehr reichlich Chromoxydoxydul, welches durch langes Kochen mit Königswasser rein erhalten wird, aus. Es ist ein dunkelschwarzes Pulver, welches an der Luft wie Feuerschwamm unter Verpuffen zu Chromoxyd verbrennt. Die Zusammensetzung desselben schwankt zwischen $\dot{C}r_2\dddot{\overline{C}r}$ und $\dot{C}r_3\dddot{\overline{C}r}$.

Mangan erhielt B. aus Manganchlorür in mehr als 100 Quadratmillimeter grossen Blechen, die auf einer Seite metallisch glänzten, sich aber an feuchter Luft äusserst rasch oxydirten. Das Metall zeigte sich spröde. Bei verminderter Stromdichtigkeit bildet sich statt des Metalls schwarzes Manganoxydoxydul.

Wendet man als negativen Pol einen amalgamirten Platindraht an, so kann man aus den angesäuerten kochend heissen, concentirten Lösungen der Chlormetalle sogar Baryum, Calcium etc. reduciren, letzteres aber nur schwierig, weil bald eine Kruste von Kalkerde den Pol überzieht, die immer wieder entfernt werden muss. Baryum kann leichter als festes silberweisses krystallinisches Amalgam dargestellt werden, welches, in einem Kohlenschiffchen im Wasserstoffstrom geglüht, das Metall als poröse, dunkel angelaufene Masse, im Innern oft silberweiss und metallisch glänzend, zurücklässt.

Dass sich die drei Metalle der alkalischen Erden nicht durch die für die Gewinnung des Magnesiums (s. ds. Journ. LVIII, 53) angewendete Methode reduciren liessen, scheint darauf zu beruhen, dass sich der negative Pol bald mit einer Schicht des Oxyds überzieht, welches sich auf Kosten des Wassers bildet, das selbst in grosser Hitze geschmolzenes Chlormetall noch zurückhält. Wenigstens entwickelte aus dem in der Weissgluth befindlichen Chlorcalcium ein blanker Eisenstab immer noch Wasserstoff. Etwas leichter lässt sich eine Legirung von Calcium mit Zinn herstellen, wenn als negativer Pol geschmolzenes Zinn gewählt wird.

---

oder bei 100° nicht zersetzen. Sein spec. Gewicht ist 2,1. Es ist leichter als Aluminium. Dem Ansehen nach könnte man es mit Zink verwechseln, doch tritt es hinsichtlich seiner Schmelzbarkeit, die geringer ist, zwischen das Zink und das Aluminium; seine Beständigkeit im Feuer und sein geringes spec. Gewicht sind demnach physikalische Eigenschaften, die es hinlänglich vom Zink unterscheiden.

Während es bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich ist, oxydirt es sich vor dem Löthrohr, ohne jedoch wie das Zink oder das Eisen zu glühen. Concentrirte Salpetersäure greift es nur in der Hitze an. Verdünnte Salpetersäure löst es in keinem Falle. Salzsäure und Schwefelsäure lösen es selbst in verdünntem Zustande unter Wasserstoffentwicklung. Concentrirte Kalilösung löst es schon in der Kälte, dagegen wirkt Ammoniak nicht auf dasselbe ein.

Das Glycine, aus dem sich also ein wirkliches Metall gewinnen lässt, giebt auch gut krystallisirende Salze, über welche ich in Kurzem Ausführlicheres mittheilen werde.

XLI.
Ueber die Assimilation des Stickstoffs durch die Pflanzen.

Von

Boussingault.

(*Compt. rend. XXXVIII, 717.*)

Herr Ville*) hat mich in eine eigenthümliche Lage gebracht. Ich habe mich nicht wegen eines Angriffes zu vertheidigen, der gegen meine Arbeit gerichtet ist; ich habe mich zu vertheidigen, weil ich eine Entdeckung gemacht habe. Diese Lage ist eine ganz neue.

*) Dies. Journ. LXII, p. 121.

aus der Luft keinen Stickstoff in Gasform aufnehmen. Ausserdem erwähne ich nur noch, dass, sobald die Pflanzen in einem Apparat wachsen, blühen und Frucht tragen, man annehmen muss, dass die Vegetation in allen ihren Phasen vor sich geht. Unter den Bedingungen, unter welchen ich die Pflanzen sich entwickeln liess, wurde immer ein Gewinn an Stickstoff beobachtet, wenn der Boden die geringste Spur stickstoffhaltiger organischer Substanzen enthielt, die als Dünger wirken konnten.

XLII.

Ueber die Absorption des Stickstoffs der Luft durch die Pflanzen.

Von

Georges Ville.

(Compt. rend. t. XXXVIII, p. 723.)

Ich komme zu der Abhandlung, welche der Gegenstand unseres Streites ist*). Dieselbe umfasst drei Punkte:

1) Eine Kritik der Methode, deren ich mich bedient habe.
2) Die Auseinandersetzung einer andern Methode, welche der Verf. für besser hält.
3) den allgemeinen Schluss, dass der Stickstoff der Luft von den Pflanzen nicht assimilirt wird.

Jeden dieser Punkte werde ich für sich behandeln.

Boussingault hat bei seinen Untersuchungen immer nur einige Grammen Ernte erhalten; das Gewicht derselben erreichte kaum das 3- bis 4-fache vom Gewichte der Samen. Ich will nur zwei Beispiele anführen: 1852 gab eine Bohne von 0,53 Grm. Gewicht nach zweimonat-

*) Vergl. dies. Journ. LXII, 121.

licher Vegetation eine Ernte von 0,90 Grm.; 1853 gaben zwei Lupinen, welche 0,82 Grm. wogen, eine Ernte von 1,72 Grm. Alle Resultate sind diesen ähnlich.

Bei meinen Versuchen dagegen:

1850;	gaben	3,4	Grm. Samen	64,20	Grm. Ernte (bei 120° getrocknet)
1851;	„	0,35	„ „	68,80	Grm. Ernte (bei 120° getrocknet)
1852;	„	8,00	„ „	229,61	Grm. Ernte (bei 120° getrocknet)

Also 1851 betrug das Gewicht der Ernte das 196-fache vom Gewichte der Samen.

Bei den Versuchen Boussingault's schwankt die in Betracht kommende Stickstoffmenge zwischen 0,019 Grm. und 0,124 Grm.

Bei meinen Versuchen wurden absorbirt:

1849	0,103	Grm.	Stickstoff,
1850	1,180	„	„
1851	0,481	„	„
1852	1,624	„	„

Also sowohl hinsichtlich der Menge der erhaltenen Ernten als auch hinsichtlich der Mengen des absorbirten Stickstoffs findet zwischen Boussingault's Versuchen und den meinigen eine entschiedene Differenz statt. Andererseits wissen wir, dass sich die Pflanzen in der Natur viel besser entwickeln, als in meinen Versuchen; wir wissen, dass sie viel mehr Stickstoff enthalten, und dass sie jedes Jahr ihre Körner tragen. Bei meinen Versuchen gab der Weizen vollständig ausgebildete Körner, die Sonnenblume setzte Körner an.

Bei Boussingault's Versuchen kam es nie zu Spuren von Fruchtbildung. Ich bin also den natürlichen Bedingungen viel näher gekommen. Dies Resultat ist von allen numerischen Daten unabhängig.

Bei meinen Versuchen ist die Menge des absorbirten [illegible]offs beträchtlich. Man bestreitet, dass derselbe vom [illegible]off der Luft herrühre, sein Ursprung wird dem Am[illegible] zugeschrieben, welches in schwachen Spuren in

der Luft enthalten ist. Prüfen wir, worauf sich diese Annahme stützt. Ich verweise auf den Versuch von 1850.

Im Jahre 1850 haben Pflanzen, die in geglühtem Sande gesäet waren, unter einer Glocke, durch welche 65154 Liter Luft geleitet wurden, 1,180 Grm. Stickstoff absorbirt. Um diese Absorption zu erklären, müsste eine Million Gramme Luft 17 Kilogramme Ammoniak enthalten. Man weiss aber gewiss, dass sie höchstens 133 Grm. enthält (Graham).

Noch entgegnet man, dass der von den Pflanzen assimilirte Stickstoff von den in der Luft suspendirten Stäubchen herrühre. Angenommen, diese Stäubchen enthielten 10 p. C. Stickstoff, so hätten 11,180 Grm. Stäubchen in die Glocke eintreten müssen, also fast tausend Mal mehr, als Boussingault bei directer Bestimmung erhalten hat (3 Milligrm. auf 15000 Liter Luft; — 1837).

1851 und 1852 wurde der Versuch von 1850 unter andern Umständen wieder ausgeführt. Die Luft musste vor dem Eintritt in die Glocke über mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein und durch eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron streichen. Das Ammoniak und die organischen Stäubchen konnten also keinen Einfluss auf die Resultate üben. Da nun die Pflanzen eben so viel Stickstoff als im ersten Falle absorbirten, schliesse ich, dass die Einwendungen, die man mir macht, keines meiner Resultate erschüttern.

Bei seinen neuen Versuchen säete Boussingault die Körner regelmässig in einer abgeschlossenen Atmosphäre und überliess den Versuch sich selbst. Seit 1851 habe ich nachgewiesen, dass die Vegetation unter diesen Umständen nicht gedeiht. Wenn man mit derselben Pflanzenart, z. B. einer Cerealie, gleichzeitig zwei Versuche anstellt, indem man bei dem einen die Luft unter der Glocke erneuert, bei dem andern dagegen nicht, so findet man in der That, dass die Pflanze im ersten Falle einen schönen Halm treibt, und Frucht trägt, während sie im zweiten Fall nur einen schwachen Halm bildet und keine Körner liefert*). Die

*) *Georges Ville, recherches expérimentales sur la végetation.* t. I. Pag. IV. Siehe Note § V.

Erneuerung der Luft ist also eine wesentliche Bedingung für den Erfolg des Versuchs. Ausserdem aber kann man Resultate von Versuchen, die unter Erneuerung der Luft angestellt wurden, nicht durch andere, in abgeschlossenen Atmosphären ausgeführte Versuche widerlegen wollen. Vielleicht behauptet man, ich lege dem Luftwechsel einen zu grossen Einfluss bei, und die Pflanzen gedeihen in beiden Fällen gleich gut. Um diesem Einwande zu begegnen, erinnere ich an einen Versuch, mit welchem Boussingault 1837 die Wissenschaft bereichert hat.

Am 1. September 1837 wurde Klee in einen mit geglühtem Sande gefüllten Porzellantopf gesäet, und dann der Topf unter einer Glocke eingeschlossen. Jeden Tag liess man 5 bis 600 Liter Luft in die Glocke streichen; dieselbe wurde zur Entfernung der Stäubchen durch einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Liebig'schen Kugelapparat geleitet. Unter diesen Bedingungen absorbirte der Klee in einem Monate 0,008 Grm. Stickstoff, wobei noch die stickstoffhaltigen Substanzen, mit welchen der Sand im Topfe imprägnirt blieb, vernachlässigt wurden. Während also die neueren Versuche Boussingault's einen Verlust an Stickstoff nachweisen, ergiebt sich aus dem einzigen, den er fast unter denselben Bedingungen anstellte, unter welchen ich seitdem die meinigen ausgeführt habe, eine Zunahme des Stickstoffgehaltes. Noch kann es befremden, dass Boussingault die Stickstoffabsorption so schwach gefunden hat, während ich eine so bedeutende beobachtet habe. Die Differenz ist hauptsächlich durch die Natur der Töpfe, deren sich Boussingalt bediente, veranlasst. Er wendete Porzellantöpfe an, die der Vegetation nachtheilig sind. Der Sand setzt sich auf den Boden des Topfes, die Wurzeln dringen schwer in denselben ein, die Gase, welche sie umgeben, können nicht wechseln; die Vegetation wird aufgehalten. Den deutlichsten Beweis hiervon findet man darin, dass Boussingault immer nur Ernten erhalten hat, deren Gewicht das Doppelte bis Dreifache von dem der Samen betrug*).

*) Ueber die für die Cultur geeignetsten Verhältnisse siehe G. Ville, *Recherches expérimentales sur la végétation t. I. p. 33.*

Wenn man mit lebenden Wesen experimentirt, so ist die erste Bedingung, dass dieselben alle ihre Functionen erfüllen können. Ist eine Pflanze gehemmt, sei es, dass sich die Wurzeln nicht ausbreiten, sei es, dass die Saugwerkzeuge die Gase, insbesondere den nöthigen Sauerstoff nicht erreichen können, sei es endlich, dass der Apparat die Verdunstung des Wassers verhindert, das den Blättern zuströmt: so findet sich die Pflanze in anormalen Zuständen und gedeiht nicht. Allein weil die Vegetation träg ist und die Pflanzen sich fast nicht entwickeln, folgt noch nicht, dass die Pflanzen die zu ihrer Ernährung erforderlichen Materialien in der Luft nicht vorfinden; und daraus, dass der Stickstoff nicht assimilirt worden ist, ergiebt sich noch nicht, dass er unter natürlichen Umständen nicht assimilirbar ist. Dies heisst, anderen Ursachen zuschreiben, was in der That nur Folgen einer mangelhaften Einrichtung des Versuchs sind. Der Hauptgrund, warum in einem Ballon eingeschlossene Pflanzen nicht gedeihen, ist der, dass sie den Ueberschuss an Wasser nicht abgeben können, welches der Saft nach den Blättern treibt, und dessen Verdunstung eine wesentliche Bedingung zur Circulation des Saftes ausmacht. Wie kann in der That nur eine beschränkte Verdunstung stattfinden? Die Pflanze ist von einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre umgeben. Die Verdunstung ist nur möglich, wenn die Temperatur der inneren Luft steigt, und sich die Spannkraft des Wasserdampfes zugleich mit dem Sättigungsvermögen der Luft für Feuchtigkeit vermehrt. In diesem besonderen Falle verliert die Pflanze noch einen Theil des Vortheils, welcher ihr aus dieser Temperaturerhöhung entspringt; denn das Wasser, welches an den inneren Wänden des Ballons herabrieselt, trägt zur Sättigung der Luft mit Feuchtigkeit mehr bei, als die Verdunstung des Saftes.

Dagegen hat in einer Glocke, in welcher man die Luft wechseln lässt, die eintretende Luft eine niedrigere Temperatur als die eingeschlossene. Je nachdem die Temperatur steigt, nimmt sie eine neue Menge Wasserdampf auf. Jedes Liter der eintretenden Luft kann als ein leerer Raum betrachtet werden, zu dessen Ausfüllung die Ver-

dunstung des Saftes beiträgt, besonders wenn man durch eine Einrichtung, die ich dem Apparat immer gegeben habe, dafür sorgt, dass die Luft von dem oberen Theile der Glocke herabsteigt und über die Pflanzen, bevor sie austritt, hinstreicht.

Da nun also die Annahme, dass der Stickstoff der Luft von den Pflanzen absorbirt werde, auf Versuche gestützt ist, welche unter Erneuerung der Atmosphäre ausgeführt wurden, während die entgegengesetzte Annahme auf in abgeschlossener Atmosphäre angestellten Versuchen beruht, so ist zunächst zu entscheiden, ob sich die Pflanzen in beiden Fällen gleich verhalten; allein da Boussingault eine schwache Stickstoffabsorption beobachtet hat, so fragt es sich nur noch, ob es in der Natur der Erscheinungen liegt, dass dieselbe schwach war, oder ob man sie bei Anwendung meiner Apparate vergrössern kann.

XLIII.
Notizen.

1) *Ein neuer Meteorstein.*

Genth (Sillim. Amer. Journ. 2. Ser. XVII, No. 50, p. 239) erhielt durch Prof. Joseph Henry ein kleines Stück eines Meteoriten aus Neu-Mexico, von welchem daselbst grosse Quantitäten sich finden sollen.

Das Exemplar war sehr krystallinisch und zeigte deutliche Spaltbarkeit nach den Flächen eines Octaëders. Farbe eisengrau, Glanz metallisch. Durchaus dehnbar. Spec. Gew. = 8,130 bei + 18° C. Es löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure und hinterlässt nur einen geringen unlöslichen Rückstand, der sich allmählich auch in starker Salpetersäure oder Königswasser löste, aber leichter noch durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali.

Das Verfahren bei der Analyse war folgendes:

In I. wurde die Substanz in starker Salpetersäure gelöst; Nickel und Kobalt sehied man vom Eisen durch $\dot{Ba}\ddot{C}$, und Nickel vom Kobalt durch Blausäure, Kali und Quecksilberoxyd.

In II. wurde das Lösliche des Meteoriten vom Unlöslichen durch verdünnte Salpetersäure getrennt, im Filtrat das Eisen vom Co und Ni durch eine hinreichende Menge essigsauren Kalis geschieden. Die im Wasserbad zur Trockne gedampfte Flüssigkeit wurde mit Wasser gekocht und vom ausgeschiedenen Eisenoxydhydrat abfiltrirt. Im Filtrat wurden Nickel und Kobalt durch Kali gefällt. Das Eisenoxyd löste man noch ein Mal in Chlorwasserstoffsäure und fällte es wieder mit Ammoniak. Diese Methode, das Eisenoxyd zu scheiden, giebt nach dem Verf. treffliche Resultate, wenn sie mit Umsicht angewendet wird; aber das so abgeschiedene Eisenoxyd lässt sich schlecht filtriren.

Der unlösliche Rückstand wurde geglüht und mit $\dot{K}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}$ geschmolzen. Wasser liess beim Behandeln des Geschmolzenen eine weisse Substanz zurück, die sich träge in Salzsäure löste. Sie wurde mit Eisenoxyd durch Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag gewogen, wieder in Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit nach Zusatz von Weinsäure und Ammoniak mit Schwefelwasserstoffammoniak versetzt. Das gefällte Schwefeleisen wurde wie gewöhnlich behandelt, das Filtrat aber eingedampft und geglüht. Es blieb nur ein geringer Rückstand, der vor dem Löthrohr mit Borax Titanreaction gab. In der Flüssigkeit vom ersten Niederschlag fand sich Nickel, aber kein Kobalt.

Demnach war die Zusammensetzung in 100 Th.:

	des löslichen Antheils		des unlöslichen Antheils
	I.	II.	
Fe	96,17	95,92	55,07
Ni	3,07	3,57 (Ni + Co)	28,78
Co	0,42		Titan? 16,15
Verlust		0,57	

2) *Analyse des Berylls von Goshen.*

Diese früher Goshenit genannte Varietät des Berylls aus Massachusets besteht nach J. W. Mallet (Sillim. Amer. Journ. Vol. XVII, No. 50, p. 180) in 100 Th. aus:

$\dddot{Si}$	66,97
$\dddot{Al}$	17,22
$\dddot{Be}$	12,91
$\dddot{Fe}$	2,03
$\dddot{Mn}$	Spur
	99,13

Das untersuchte Stück war ein Theil eines zerbrochenen sechsseitigen Prismas von schwach rosenrother Farbe und 2,813 spec. Gewicht.

---

3) *Kohlenrespirator zur Reinigung der Luft durch Filtration.*

Die allgemein verbreitete Ansicht, dass Holz- und Thierkohle ein Fäulniss verhütender Stoff sei, ist ganz irrig. Herr John Turnbull in Glasgow legte die Leichname zweier Hunde in ein Holzgefäss, auf dessen Boden eine Schicht Kohlenpulver sich befand, und stellte sie mit eben solchem Kohlenpulver bedeckt in offenem Gefäss hin. Nach 6 Monaten war von den Thieren fast nichts übrig als Knochen, und in dieser Zeit hatte sich nie ein Geruch nach Fäulniss bemerkbar gemacht. Die thierische Substanz hatte sich also mit Hülfe der Kohle völlig oxydirt, ohne die bekannten widrig riechenden Produkte der Verwesung entstehen zu lassen. J. Stenhouse (*Chem. Gaz.* April 1854, No. 275, p. 132) liess die dabei gebrauchte Kohle von Turner untersuchen und dieser fand darin etwas Ammoniak, sehr merkliche Mengen Salpetersäure und Schwefelsäure, phosphorsaure Kalkerde und keine Spur Schwefelwasserstoff. Ein Versuch des Herrn Turner mit zwei todten Ratten und einer ausgewachsenen Katze dasselbe Resultat. Die Kohle ist demnach gerade das theil von einem Antisepticum, sie unterstützt viel-

mehr den schnell zerstörenden Einfluss der oxydirenden Luft, sie absorbirt die miasmatischen Gase und zersetzt sie.

Gestützt auf diese Thatsachen schlägt Stenhouse ihre Anwendung als 2 — 3 Zoll dicke Schicht auf Kirchhöfen und bei ähnlichen Gelegenheiten vor, und hat selbst einen Apparat construiren lassen, der als Schutzmittel für die Respiration bei Cholera, gelbem Fieber und andern Epidemien dienen soll. Derselbe besteht aus einem Rahmen von dünnem Kupferblech, an den Ecken aus Blei, welches mit Sammet gepolstert ist, damit ein dichter Verschluss bewerkstelligt werde. Die Kohle befindet sich zwischen zwei feinen Drahtgazenetzen und kann durch eine ebenfalls mit Drahtnetz verschlossene kleine Oeffnung zeitweilig erneuert werden. Alle metallischen Theile des Respirators sind galvanisch versilbert, vergoldet oder platinirt. Der Apparat deckt Mund und Nasenlöcher und wird vermittelst eines elastischen, um den Hinterkopf gelegten Bandes an seiner Stelle fest gehalten. Gemeine Holzkohle erweist sich wirksamer als Thierkohle.

Die Versuche, welchen der Verf. jenen Apparat unterwarf, fielen sehr befriedigend aus. Luft, welche sehr stark mit Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelwasserstoffammoniak und Chlor imprägnirt war, und ohne Gefahr nicht lange eingeathmet werden konnte, liess sich mittelst des Respirators gut athmen und der Geruch jener Gase war kaum bemerkbar.

---

4) *Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff.*

A. Kemp (*Chem. Gaz.* März 1854, No. 274, pag. 109) theilt die Zeichnung eines Apparats mit, welcher zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff sehr geeignet ist, wenn häufig dieses Gas und nur wenig davon auf einmal gebraucht wird.

Ein grosser Glascylinder mit abgeschliffenem Rand ist mit einer luftdicht schliessenden Glasplatte verschlossen, die in der Mitte ein Loch hat. Durch dieses Loch wird ein Kork gesteckt, durch welchen ein Draht geht, und an

diesem Draht hängt ein zur Aufnahme des Schwefeleisens bestimmtes Sieb von Blei oder Thonwaare. An einer Seite des Glascylinders ist nicht weit unter der Deckelplatte ein Loch gebohrt, in welches ein knieförmiges Glasrohr mittelst eines Korkes eingesteckt wird. Dieses Rohr bekommt etwas Wasser zum Waschen des Schwefelwasserstoffs und trägt dann die Glasröhre, durch welche das Gas in die zu zersetzende Lösung eingeleitet werden soll.

Der Glascylinder wird etwas über die Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Senkt man nun den Draht mit seinem Sieb so, dass dessen unterster Theil in die Schwefelsäure eintaucht, so entwickelt sich nur wenig Gas, senkt man tiefer, so entsteht ein reichlicher Gasstrom. Keinenfalls darf man aber bei länger beabsichtigter Gasentwicklung das Sieb tief unter die Oberfläche der Flüssigkeit senken, damit nicht etwa sich ausscheidender Eisenvitriol das Schwefeleisen überkleide.

---

5) *Vorkommen von Schwefel und Hauerit.*

Bei Kalinka unweit Altsohl in Ungarn findet sich umgeben von Trachytgebirgen eine schwefelführende Schicht blauer Letten, die auf Trachyt ruht. Der Letten enthält drei lagerförmige Abtheilungen, kugelige schwefelhaltige verhärtete Thonmassen, gewaltige Quarzmassen, ebenfalls mit Schwefel durchzogen und Gyps in rundlichen Massen, der in Klüften sehr schön krystallisirten Hauerit, Dolomit- und Schwefelkrystalle enthält.

Der Hauerit ist von Patera (Jahrb. d. geolog. Reichsanstalt I. No. 1. pag. 156) untersucht und bestand in 100 Theilen aus:

$\dddot{\text{Si}}$	1,20
S	53,64
Mn	42,97
Fe	1,30

An jener Localität scheint also eine Solfatara wirksam gewesen zu sein, wie sie Bunsen auf Island beobachtet hat: Zersetzung des Trachyts durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Wasserdämpfe.

Taf. I.

Fig. 1.

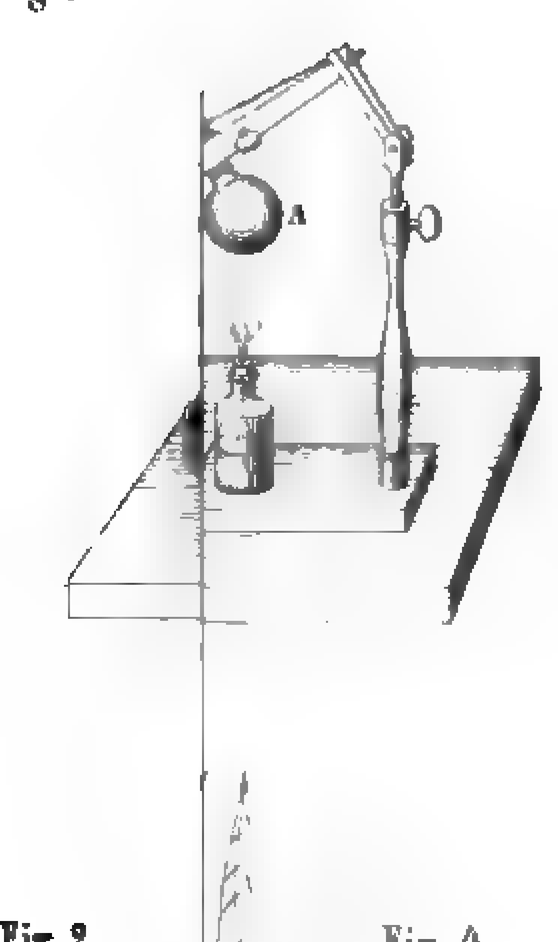
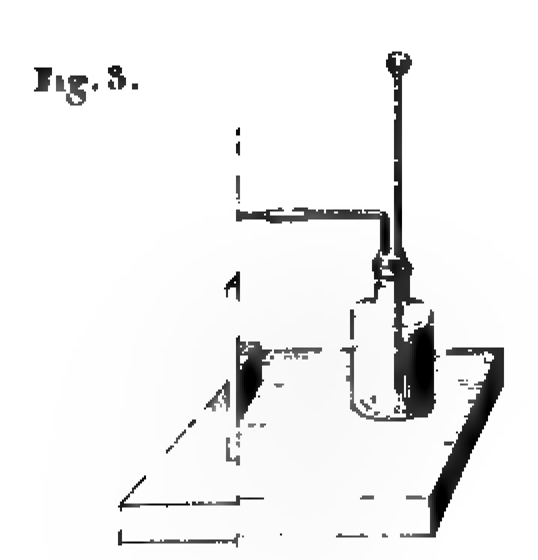


Fig. 2.

Fig. 4.

Fig. 3.





XLIV.
Ueber das Arabin.

Von
Carl Neubauer,
Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

Herr J. Löwenthal, welcher im vorigen Jahre im hiesigen Laboratorium die Aschenanalysen verschiedener Gummisorten ausführte, versuchte auch nach dem von Schmidt bei der Reinigung des Traganth etc. befolgten Verfahren (Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. LI, pag. 33) das Arabin aus dem Gummi rein darzustellen. Zu diesem Zwecke bereitete derselbe durch kaltes Auflösen von Gummi arabicum in Wasser zuerst einen möglichst dicken Schleim, befreite denselben durch Coliren von darin suspendirten Verunreinigungen, versetzte ihn darauf in einem Becherglase mit reiner Salzsäure bis zur stark sauren Reaction und fällte nun das Arabin durch Alkohol. Die ausgeschiedene Masse wurde durch Decantation mit Alkohol von jeder Säure befreit, darauf wieder in Wasser gelöst, die Lösung wie vorhin mit Salzsäure angesäuert und das Arabin zum zweiten Mal mit Alkohol gefällt. Dieselben Operationen, noch drei Mal in derselben Art wiederholt (wobei aber zuletzt das Auswaschen mit Alkohol so lange fortgesetzt wurde, bis weder der Weingeist noch die Auflösung einer Probe des Arabins in Wasser durch salpetersaures Silberoxyd merklich getrübt wurde, so dass man also sicher sein konnte, jede etwa anhängende Säure sicher entfernt zu haben), lieferten endlich das Arabin rein, als weisse amorphe Masse.

Das auf diese Art dargestellte Arabin wurde von mir einer genauern Untersuchung unterworfen, deren Resultate ich in dem Folgenden mittheilen will.

So lange das reine Arabin sich noch im feuchten Zustande befindet, löst es sich mit Leichtigkeit in Wasser zu einem Schleim auf. Herr Löwenthal bemerkte, dass man diese Auflösung mit dem mehrfachen Volum Alkohol

versetzen konnte, ohne dass das Arabin wieder gefällt wurde; ich fand diese Thatsache durch wiederholte Versuche bestätigt. Eine Auflösung von reinem Arabin wird durch Alkohol nicht gefällt, höchstens zeigt die Flüssigkeit ein schwaches Opalesciren; setzt man aber nach dem Zusatz des Weingeistes eine Spur Salzsäure oder einige Tropfen Kochsalzlösung etc. zu, so scheidet sich plötzlich das aufgelöste Arabin wieder vollständig aus.

Die wässrige Lösung des Arabins zeigt ferner entschieden saure Reaction, auch wenn man in derselben durch Silber nicht die geringste Menge von Salzsäure mehr entdecken kann, so dass wohl anzunehmen ist, dass das Arabin selbst saure Eigenschaften besitzt und als Säure, ähnlich den Pectinsäuren, zu betrachten ist. Ich glaube diese Ansicht durch das Verhalten des reinen Arabins gegen Kalk, Baryt etc. weiter unten noch mehr rechtfertigen zu können.

Lässt man das feuchte Arabin an der Luft trocken werden, so nimmt es ein glasig-durchsichtiges Ansehen an und verliert in dem Maasse, als es trocken wird, seine leichte Löslichkeit in Wasser. Längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt hat es dieselbe ganz verloren; es quillt jetzt mit Wasser übergossen froschlaichartig auf; ein wässriges Liquidum lässt sich mit Leichtigkeit abfiltriren, und das aufgequollene Arabin bleibt auf dem Filter als gallertartige Masse zurück. Die abfiltrirte Flüssigkeit bleibt mit Alkohol versetzt, selbst nach 24stündigem Stehen absolut klar, und nur auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein äusserst schwaches Opalesciren. Die aufgequollene Masse röthet blaues Lakmuspapier sogleich, löst sich auf Zusatz von Kali, Kalk oder Barytwasser leicht auf und bildet nun eine vom Gummischleim nicht zu unterscheidende Mucilago.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,5741 Grm. bei 100° getrocknetes Arabin hinterliessen beim Glühen in einem Platintiegel 0,0003 Grm. Rückstand, woraus sich 0,052 p. C. Asche berechnet.

0,4906 Grm. bei 100° getrocknetes, in Wasser unlös-

liches Arabin lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7508 Grm. Kohlensäure und 0,2874 Grm. Wasser.

0,4354 Grm. desselben Arabins mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,6745 Grm. Kohlensäure und 0,2561 Grm. Wasser.

Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff	41,72	42,23
Wasserstoff	6,50	6,52
Sauerstoff	51,77	51,24

Diese Resultate stimmen mit der Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ überein.

Durchschnitt der beiden Analysen.	Berechnet.
C = 41,97	C = 42,11
H = 6,51	H = 6,41
O = 51,51	O = 51,47

Das bei 100° getrocknete Arabin hat also die Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$, wovon es aber, bei 130° getrocknet, 1 Aequiv. Wasser verlieren soll.

1,73 Grm. (bei 100° getrocknet) setzte ich, um dieses zu erforschen, zwei Stunden einer Temperatur von 130° im Oelbade aus, und bekam einen Gewichtsverlust von 0,01 Grm., entsprechend 0,578 p. C. Bei 140° verlor dieselbe Menge fernere 5 Milligrm., entsprechend im Ganzen 0,867 p. C. Darauf bei 150° getrocknet fing die Substanz an gelb zu werden, und der gesammte Verlust stieg auf 1,21 p. C. Endlich bei 170° war offenbar Zersetzung eingetreten, denn die Masse hatte sich stark gebräunt und die 1,73 Grm. hatten jetzt 0,055 Grm. Verlust erlitten, entsprechend 3,17 p. C.

Da 1 Aeq. Wasser einem Verlust 5,26 p. C. entspricht, so ist also zu ersehen, dass das reine Arabin in höherer Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden, 1 Aeq. Wasser nicht fahren lässt.

Mit den Alkalien und alkalischen Erden geht das Arabin mehrere verschieden zusammengesetzte Verbin-

dungen ein, von denen ich folgende der Analyse unterwarf.

Arabinkalk.

Zur Darstellung der verschiedenen Kalkverbindungen wurde bei 100° getrocknetes Arabin mit Wasser aufgeweicht, und mit dieser aufgequollenen Masse Aetzkalk in verschiedener Menge in Berührung gebracht.

Zuerst versuchte ich, ausgehend von der Ansicht, dass das gewöhnliche Gummi arabicum (Senegal etc.) als eine Verbindung zu betrachten sei, die ihre eigenthümlichen Eigenschaften den Verbindungen des Arabins mit Kalk, Kali etc. zu verdanken habe, aus dem nur aufgequollenen Arabin durch Behandlung mit Kalkwasser eine dem gewöhnlichen Gummischleim ähnliche sauer reagirende Flüssigkeit darzustellen. Eine hinreichende Menge des unlöslichen, sauer reagirenden Arabins versetzte ich daher mit so viel Kalkwasser, bis die Flüssigkeit eben alkalische Reaction angenommen hatte und liess kurze Zeit in gelinder Wärme stehen. Sehr bald zeigte die Masse wieder saure Reaction; den gebildeten Schleim trennte ich darauf durch Coliren von dem überschüssigen ungelösten Arabin und fällte aus dieser Lösung die Kalkverbindung durch Alkohol.

Die auf diese Art erhaltene Masse löste sich nach dem Trocknen mit Leichtigkeit in Wasser zum Schleim auf; dieser zeigte deutlich saure Reaction und war als Klebmittel vortrefflich, so dass er sich auch in dieser Eigenschaft vom gewöhnlichen Gummischleim nicht unterscheiden liess.

In der bei 100° getrockneten Verbindung wurde die Kalkbestimmung durch einfaches Glühen und Ueberführen des erhaltenen Aetz- und kohlensauren Kalks in schwefelsauren bewerkstelligt.

0,246 Grm. gaben 0,0128 Grm. CaO, SO_3, entsprechend 2,14 p. C. CaO.

0,267 Grm. gaben 0,014 Grm. CaO, SO_3, entsprechend 2,15 p. C. CaO.

Eine zweite Verbindung mit Kalk wurde auf dieselbe rt wie die erste dargestellt, mit dem Unterschiede aber, ıss das Kalkwasser genau bis zur sauren Reaction zugetzt wurde. Die aus dem colirten Schleim durch Alkohol efällte Verbindung löste sich ebenfalls mit Leichtigkeit Wasser, die Lösung war von Gummischleim nicht zu ıterscheiden, zeigte aber neutrale Reaction.

Die Analyse zeigte einen etwas grössern Kalkgehalt s wie die erste, sauer reagirende Verbindung.

0,4137 Grm. bei 100° getrocknet gaben auf gleiche rt wie die vorige behandelt 0,0252 Grm. CaO,SO_3, entprechend 2,50 p. C. CaO.

0,1973 Grm. gaben 0,0120 Grm. CaO,SO_3, entsprechend ,55 p. C. CaO.

Eine dritte Verbindung, die alkalische Reaction zeigte, tellte ich durch heisse Behandlung von aufgequollenem rabin mit Kalkwasser, bis vollständige Lösung erfolgt var, dar. Die mit Alkohol gefällte Verbindung löste sich n Wasser zum Schleim auf, die Lösung reagirte alkalisch ınd war als Klebmittel nicht unbrauchbar.

Die Analyse gab folgende Resultate:

1,187 Grm. Arabinkalk gab 0,085 Grm. CaO,SO_3, entprechend 2,95 p. C. CaO.

0,942 Grm. Arabinkalk gab 0,0675 Grm. CaO,SO_3, entprechend 2,95 p. C. CaO.

0,5745 Grm. Arabinkalk gab 0,041 Grm. CaO,SO_3, entprechend 2,924 p. C. CaO.

0,6000 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung, ie nach obiger Kalkbestimmung also 0,0177 Grm. CaO nd 0,5823 Grm. Arabin enthalten, lieferten bei der Verrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,9450 Grm. Kohlenäure und 0,3435 Grm. Wasser.

0,6590 Grm., entsprechend 0,6396 Grm. Arabin und ,0194 Grm. CaO, lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verrannt 1,042 Grm. Kohlensäure und 0,3775 Grm. Wasser.

Hiernach stellt sich die Formel des Arabins in der alkverbindung zu $C_{12}H_{10}O_{10}$ heraus.

I.	II.	Berechnet.
C = 44,30	C = 44,42	C = 44,44
H = 6,54	H = 6,40	H = 6,17
O = 49,16	O = 49,18	O = 49,38

Die Analyse für die Kalkverbindung berechnet giebt folgende Zusammensetzung, wonach mit 6 Aeq. Arabin nahezu 1 Aeq. Kalk verbunden ist.

I.	II.	Berechnet nach d. Formel $6(C_{12}H_{10}O_{10}$ + CaO.
C = 43,00	C = 43,13	C = 43,20
H = 6,35	H = 6,35	H = 6,00
O = 47,70	O = 47,57	O = 48,00
CaO = 2,95	CaO = 2,95	CaO = 2,80

Um endlich zu sehen, eine wie grosse Menge Kalk das Arabin überhaupt aufzunehmen im Stande ist, kochte ich eine Quantität Arabin mit Wasser und überschüssigem Kalkhydrat, filtrirte die stark alkalische Lösung und fällte mit Alkohol. Die so erhaltene Verbindung war viel schleimiger als die früheren und setzte sich in der alkoholischen Flüssigkeit nur langsam ab. Bei 100° getrocknet löste sie sich leicht in Wasser, die Lösung hatte stark alkalische Reaction und zog Kohlensäure an, wodurch sie sich bald trübte.

0,413 Grm. bei 100° getrocknet gab 0,0855 Grm. CaO, SO_3, entsprechend 8,52 p. C. CaO.

0,3525 Grm. gab 0,0735 Grm. CaO, SO_3, entsprechend 8,58 p. C. CaD.

Im Durbhschnitt enthielt die Verbindung also 8,55 p. C. CaO.

0,4665 Grm. bei 100° getrocknet, entsprechend 0,0398 Grm. CaO und 0,4267 Grm. Arabin, lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6920 Grm. Kohlensäure und 0,2400 Grm. Wasser.

Danach die Zusammensetzung des Arabins in dieser Kalkverbindung:

Gefunden.	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$.
C = 44,22	C = 44,44
H = 6,24	H = 6,17
O = 49,54	O = 49,38

In dieser Kalkverbindung sind demnach 2 Aeq. Arabin nahezu verbunden mit 1 Aeq. Kalk.

Gefunden.	Berechnet nach d. Formel $2(C_{12}H_{10}O_{10}) + CaO$.
C = 40,45	C = 40,90
H = 5,70	H = 5,68
O = 45,31	O = 45,46
CaO = 8,54	CaO = 7,95

Arabinbaryt.

Eben so wie mit dem Kalk geht auch das Arabin mit dem Baryt verschiedene Verbindungen ein. Die erhaltenen Produkte zeigten in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kalkverbindungen und enthielten wie diese, je nach Art der Darstellung, verschiedene Mengen Baryt.

Durch Auflösen von aufgequollenem Arabin in Barytwasser, so dass immer etwas Arabin im Ueberschuss war, und Fällen des colirten Schleims mit Alkohol erhielt ich eine Verbindung, die sich nach dem Trocknen leicht in Alkohol löste. Die Lösung reagirte alkalisch, war schleimig und trübte sich nach und nach durch ausgeschiedenen kohlensauren Baryt.

0,6355 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,1085 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 11,15 p. C. BaO.

0,642 Grm. gaben 0,107 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 10,93 p. C. BaO.

0,499 Grm. gaben 0,084 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 11,04 p. C. BaO.

Eine zweite Verbindung, auf gleiche Art, aber bei überschüssigem Barytwasser dargestellt, gab folgende Resultate:

0,706 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,189 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 17,58 p. C. BaO.

0,342 Grm. gaben 0,091 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 17,48 p. C. BaO.

0,306 Grm. gaben 0,083 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 17,80 p. C. BaO.

Im Durchschnitt also 17,62 p. C.

0,5365 Grm., enthaltend 0,0945 Grm. Baryt und 0,442 Grm. Arabin, lieferten bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7205 Grm. Kohlensäure und 0,2494 Grm. Wasser.

Hiernach ist die Zusammensetzung des Arabins in der Barytverbindung ebenfalls $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Gefunden.	Berechnet.
C = 44,45	C = 44,44
H = 6,26	H = 6,17
O = 49,28	O = 49,38

Die Zusammensetzung des Arabinbaryts kommt der Formel $2(C_{12}H_{10}O_{10}) + BaO$ am nächsten.

Gefunden.	Berechnet nach d. Formel $2(C_{12}H_{10}O_{10}) + BaO$.
C = 36,63	C = 36,00
H = 5,16	H = 5,00
O = 40,59	O = 40,00
BaO = 17,62	BaO = 19,00

Arabinkali.

Mit den Alkalien geht das Arabin ebenfalls Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung ein, die von saurer, neutraler und alkalischer Reaction erhalten werden können.

Ich habe von diesen eine Kaliverbindung, die durch Auflösen von aufgequollenem Arabin in reinem kohlensäurefreien Aetzkali und Fällen der erhaltenen schleimigen Flüssigkeit mit Alkohol dargestellt war, analysirt.

Zur Bestimmung des Kalis wurde eine gewogene Menge der bei 100° getrockneten Verbindung geglüht, die möglichst eingeäscherte Masse mit kochendem Wasser gründlich ausgewaschen und in dem erhaltenen Filtrat das Kali durch Titrirung mit Schwefelsäure und Natronlauge, beide von bekanntem Wirkungswerth bestimmt.

1,4136 Grm. Arabinkali enthielten 0,1307 Grm.Kali, entsprechend 9,246 p. C.

2,3087 Grm. enthielten 0,2132 Grm. Kali, entsprechend 9,234 p. C.

0,5880 Grm. Arabinkali, entsprechend 0,0543 Grm. Kali und 0,5337 Grm. Arabin gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,8675 Grm. Kohlensäure und 0,3030 Grm. Wasser.

Das Arabin hat also auch in dieser Verbindung die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Gefunden.	Berechnet.
C = 44,33	C = 44,44
H = 6,30	H = 6,17
O = 49,37	O = 49,38

In dieser Kaliverbindung ist demnach das 1 Aeq. Kali nahezu verbunden mit 3 Aeq. Arabin.

Gefunden.	Berechnet nach d. Formel $3(C_{12}H_{10}O_{10}) + KaO$.
C = 40,24	C = 40,52
H = 5,72	H = 5,63
O = 44,80	O = 45,03
KaO = 9,24	KaO = 8,82

Arabinbleioxyd.

Sehr wenig constant fallen die Bleiverbindungen des Arabins aus. Fällt man eine Auflösung des noch feuchten Arabins in Wasser mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, so entsteht sogleich die gewünschte Verbindung, deren Analyse mir aber zu verschiedenen Zeiten, mit nach ein und derselben Art bereiteten Präparaten, nicht übereinstimmende Resultate gab. Die sorgfältig ausgewaschene und durch Pressen möglichst trocken erhaltene Masse nimmt bei 100° eine schwach gelbliche Farbe an, bräunt sich aber bei 160—180° stark. Nach Peligot soll diese Bleiverbindung bei 180° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_9O_9 + 2PbO$ haben, sicherlich enthält sie das Arabin nicht mehr im unzersetzten Zustande.

Ich habe drei dieser Bleiverbindungen analysirt, deren Oxydgehalt um 3 p. C. differirte. Das Blei wurde darin nach der Methode von Dulk durch Glühen und Behandlung mit salpetersaurem Ammon als Oxyd bestimmt.

1. Arabinbleioxyd bei einem Ueberschuss von Arabin gefällt.

0,3524 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,1084 Grm. PbO, entsprechend 30,76 p. C.

0,3245 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,0990 Grm. PbO, entsprechend 30,50 p. C.

2. Arabinbleioxyd mit einem Ueberschuss von Bleiessig gefällt.

0,2585 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,0790 Grm. PbO, entsprechend 30,56 p. C.

0,2450 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,0753 Grm. PbO, entsprechend 30,73 p. C.

Durchschnitt 30,64 p. C.

Zwischen diesen beiden Verbindungen war also kein wesentlicher Unterschied zu bemerken. Die Elementaranalyse zeigte darin das Arabin nach der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$.

0,6996 Grm. Arabinbleioxyd, enthaltend 0,4853 Grm. Arabin und 0,2143 Grm. PbO, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7926 Grm. Kohlensäure und 0,2727 Grm. Wasser.

Gefunden.	Berechnet.
C = 44,52	C = 44,44
H = 6,24	H = 6,17
O = 49,23	O = 49,38

Die nächste Formel dieser Bleiverbindung wäre demnach bei 100° $3(C_{12}H_{10}O_{10}) + 2PbO$.

Gefunden.	Berechnet nach d. Formel $3(C_{12}H_{10}O_{10}) + 2PbO$.
C = 30,88	C = 30,46
H = 4,33	H = 4,23
O = 34,15	O = 33,84
PbO = 30,64	PbO = 31,46

Eine andere, auf dieselbe Art dargestellte Bleiverbindung, bei welcher das Auswaschen sehr lange durch Decantation mit Wasser fortgesetzt wurde, gab folgende Resultate:

0,519 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,140 Grm. PbO, entsprechend 26,97 p. C.

0,500 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,135 Grm. PbO, entsprechend 27,00 p. C.

XLV.

Ueber das sogenannte Benzoëoxyd und einige andere gepaarte Verbindungen.

Von

Dr. K. List und Dr. Limpricht.

Der Königl. Gesellschaft der Wissensch. zu Göttingen wurde am 1. Mai 1854 eine Abhandlung über diesen Gegenstand durch Herrn Hofrath Wöhler vorgelegt, aus welcher wir im Folgenden einen gedrängten Auszug mittheilen:

Vor 9 Jahren wurde von Ettling unter den Destillationsproducten des benzoësauren Kupferoxyds ein krystallinischer Körper aufgefunden, welchem Stenhouse nach seinen Analysen die Formel $C_{14}H_5O_2$ gab, und welcher, da er bei der Behandlung mit Kali — angeblich unter Wasserstoffentwicklung — Benzoësäure lieferte, von Einigen als eine unter der Benzoësäure stehende Oxydationsstufe des Radikals Benzoyl $= C_{14}H_5$, von Andern als das Radikal Benzoyl $= C_{14}H_5O_2$ selbst betrachtet wird. Die Vff. weisen zuerst nach, dass zufolge ihrer Analysen, welche mit denen von Ettling und Will gut übereinstimmen, die empirische Formel des fraglichen Körpers nicht $C_{14}H_5O_2$ sondern $C_{13}H_5O_2$ ist, und zeigen sodann, dass dieselbe verdoppelt werden muss, indem die Zersetzungen des sogenannten Benzoëoxyds beweisen, dass dasselbe *benzoësaures Phenyloxyd* ist: $C_{12}H_5O, C_{14}H_5O_3 = C_{26}H_{10}O_4$. Beim Kochen mit *Kalilauge* wird das Benzoëoxyd zwar nicht angegriffen, wird es aber mit verdünntem Kali in ein Rohr eingeschlossen anhaltend auf 150—160° erhitzt, so löst es sich völlig auf; beim Oeffnen des Rohrs entweicht kein Gas, aus der alkalischen Flüssigkeit wird nun durch Schwefelsäure Benzoësäure ausgeschieden und es erheben sich ölförmige Tropfen von Carbolsäure. Leichter lässt sich diese Zersetzung durch *weingeistiges Kali* bewirken; das Benzoëoxyd löst sich sogleich darin auf und die klare Lösung enthält

carbolsaures und benzoësaures Kali. Eine weingeistige Lösung von *Ammoniak* wirkt in der Siedhitze nicht auf das Benzoëoxyd. Nach dem Erhitzen auf 120° in einem verschlossenen Rohre scheidet sich beim Verdunsten Carbolsäure und Benzamid aus; auch beim Erhitzen in einem Strome von trocknem Ammoniakgas liefert das Benzoëoxyd Benzamid und Carbolsäure. In englischer *Schwefelsäure* löst sich das Benzoëoxyd unter Wärmeentwicklung; aus der Lösung wird durch Wasser Benzoësäure ausgeschieden, während Carbolschwefelsäure gelöst bleibt.

Die durch Kali und Schwefelsäure bewirkte Spaltung haben die Verff. auch an einigen Substitutionsprodukten des benzoësauren Phenyloxyds verfolgt. Durch Behandlung mit flüssigem Brom erhielten sie in Aether und heissem Weingeist lösliche, dendritisch vereinigte Krystallnadeln, welche, wie zahlreiche Analysen von Substanz von verschiedenen Bereitungen zeigten, ein Gemenge der beiden Bromverbindungen $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_9\\Br\end{matrix}\right.O_4$ und $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_8\\Br_2\end{matrix}\right.O_4$ waren. Durch weingeistiges Kali wurde die Substanz leicht in Benzoësäure und Brom- und Bibromcarbolsäure zerlegt; ein entsprechendes Resultat ergab die Behandlung mit Schwefelsäure. Durch Behandeln des Benzoëoxyds mit Chlor hatte Stenhouse eine Chlorverbindung erhalten, deren Zusammensetzung und Verhalten zu Kali er nicht zu deuten wusste; die Verff. weisen nach, dass dieses ebenfalls ein Gemenge zweier Chlorverbindungen gewesen ist. Durch Eintragen von benzoësaurem Phenyloxyd in ein kaltes Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure erhielten die Verff. die Verbindung $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_5\\3NO_4\end{matrix}\right.O_4$ als ein farbloses, in Weingeist und Aether selbst in der Wärme wenig lösliches Krystallpulver, welches, wie die Behandlung mit Kali und Schwefelsäure zeigte, nitrobenzoësaures Binitrophenyloxyd ist. Beim Behandeln mit Schwefelammonium entstehen daraus verschiedene noch näher zu untersuchende Produkte. In dem durch Behandeln mit Brom erhaltenen Substitutionsprodukte lässt sich noch 1 At. Wasserstoff durch NO_4 substituiren; hierbei entsteht nitrobenzoësaures Bibrom-

phenyloxyd. In dem nitrobenzoësauren Binitrophenyloxyd kann kein Wasserstoff mehr durch Brom vertreten werden.

Die Verff. stellten anfangs das benzoësaure Phenyloxyd durch trockne Destillation des benzoësauren Kupferoxyds dar, später erkannten sie die von Gerhardt angegebene Bereitungsweise aus Benzoë-Spirsäure als vortheilhafter. Es gelang nicht, aus einem Gemenge gleicher Aequivalente wasserfreier Benzoësäure und wasserfreier Spirsäure das benzoësaure Phenyloxyd darzustellen, und hierin erblicken die Verff. einen Beweis, dass die Benzoë-Spirsäure und mithin auch die übrigen wasserfreien Doppelsäuren Gerhardt's wirklich chemische Verbindungen und nicht, wie es sonst scheinen könnte, nur Gemenge der einfachen Säuren sind.

Bei der Destillation des benzoësauren Kupferoxyds geht ausser benzoësaurem Phenyloxyd, Benzoësäure und Benzin noch ein öliges Produkt über, welches durch oft wiederholte fractionirte Destillation in reine Carbolsäure und ein eigenthümliches, nach Geranium riechendes, bei 260° siedendes Oel zerlegt wurde. Dieses wird durch weingeistiges Kali nicht angegriffen, zerfällt aber beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Carbolsäure und einen festen krystallinischen Körper, welcher aus Weingeist in ausgezeichnet schön irisirenden Blättern krystallisirt. Er ist ein mit dem Naphtalin polymerer Kohlenwasserstoff und wahrscheinlich identisch mit einem der beiden von Chancel bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kalks erhaltenen Körper $C_{10}H_4$.

Im Eingang ihrer Abhandlung erwähnen die Verff., dass ihrer Ansicht nach eine Reihe von Verbindungen, die man bisher als dem sogenannten Benzoëoxyd analog oder als Aldehyde betrachtet habe, bei näherer Untersuchung als den zusammengesetzten Aetherarten analog zusammengesetzt erkannt werden würden. Am sogenannten Benzoëoxyd haben die Verff. diesen Gesichtspunkt durchgeführt; das von Ettling gleichzeitig mit jenem entdeckte Parasalicyl erscheint, auf dieselbe Weise betrachtet als benzoësaure spirige Säure, denn verdoppelt man seine Formel $C_{14}H_5O_3$, so ist $C_{28}H_{10}O_6 = C_{14}H_5O_3, C_{14}H_5O_3$;

Cahours hat es wirklich aus Chlorbenzoyl und spiriger Säure dargestellt. Wird die Formel des Bittermandelöls verdoppelt, so lässt es sich als eine Verbindung von Benzoësäure mit dem Aether des Benzoëalkohols betrachten; in der That erhielten die Verff. bei der Behandlung von reinem Bittermandelöl mit weingeistigem Kali benzoësaures Kali und ein Oel, welches der von Cannizaro kürzlich entdeckte Benzoëalkohol sein wird. Das dem Bittermandelöl homologe Cuminol wird eine Verbindung von Cuminsäure mit deren Aether sein; die Beobachtungen von Gerhardt und Cahours (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, 67) und den Verfassern vorliegende Versuche bestätigen diese Ansicht. Die Verff. beabsichtigen die angedeuteten Gesichtspunkte weiter zu verfolgen.

XLVI.

Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol.

Das Oel, welches durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Bittermandelöl entsteht, hat nach Cannizaro (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, p. 129) die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_2$, siedet bei 204°, ist farblos und schwerer als Wasser und verhält sich durchaus wie ein Alkohol. Demnach ist das Bittermandelöl der Aldehyd dieses Alkohols, und in der That entsteht durch Salpetersäure in gelinder Wärme aus jenem Oel das Bittermandelöl.

Chromsäure oxydirt den Alkohol zu Benzoësäure, rothglühender Platinschwamm bildet daraus ein Oel, leichter als Wasser, wahrscheinlich $C_{14}H_8$. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht eine ätherartige Verbindung, $C_{14}H_7Cl$, welche heftig riecht, zwischen 180—185° siedet, das Licht stark bricht und schwerer als Wasser ist. Kali zersetzt diese Verbindung unter Wiederbildung des Alkohols. Alkoholische Ammoniaklösung wandelt bei gelinder

Wärme die Chlorverbindung in eine neue krystallisirbare Basis um, die einen höhern Schmelzpunkt als Toluidin hat.

Wird der Alkohol in Essigsäure gelöst und das Gemisch mit Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich auf der Oberfläche ein Oel ab, welches die essigsaure Aetherart dieses Alkohols ist, $C_{18}H_{10}O_4$; sie siedet bei 210°, riecht angenehm aromatisch, ist schwerer als Wasser und zerfällt mit Kalilösung in Essigsäure und ihren Alkohol.

XLVII.
Ein pomologischer Beitrag.

Von

Prof. **Franz Schulze**
in Rostock.

(Aus d. landwirthschaftl. Annalen d. Mecklenb. patriot Vereins, vom Verf. mitgetheilt.)

Die erste Frucht- und Blumen-Ausstellung, welche der Gartenbau-Verein für Rostock im vorigen Herbst veranstaltete, gab Veranlassung, eine grosse Zahl von Obstsorten der hiesigen Gegend beisammen zu sehen. Der in pomologischer Beziehung bei weitem bedeutendste Theil der Ausstellung war das von Herrn Haedge gelieferte reiche und schöne Obstsortiment. Dasselbe gab Zeugniss nicht blos von der Sorgfalt, womit in dem Garten des Ausstellers die Obstkultur seit Jahren gepflegt wird, sondern auch namentlich davon, was in unserem Klima der Obstbau überhaupt zu leisten vermag.

Dass diese Leistungen in dem Vorhandensein zahlreicher und bewährter Sorten hervortreten, mag dem mittel- und süddeutschen Pomologen weniger überraschend sein, wie die Saftigkeit und der Wohlgeschmack aller derjenigen Sorten, welche an das Klima nur mässige Ansprüche machen. Ich scheue mich nicht zu behaupten, dass diese Sorten in der Gegend von Rostock weder im Ertrage, noch in der

Qualität, also in der saftig-aromatischen Beschaffenheit, im Zuckergehalt und in der verminderten Säuremenge, hinter denjenigen zurückbleiben, welche meine Vaterstadt Naumburg oder wohl gar das südliche Deutschland liefert. Da Herr Haedge unserem Gartenbau-Verein einen genauen Bericht über die pomologischen Erfahrungen aus seinem Garten zugesagt hat, und wir hoffen dürfen, den Bericht in diesen Annalen gedruckt zu lesen, so will ich ihm nicht vorgreifen, sondern mich darauf beschränken, zur genaueren Charakteristik des auf unserer Ausstellung gewesenen Obstes einen kleinen Beitrag zu liefern. Obschon derselbe in manchen Beziehungen noch sehr unvollständig ist, so dürfte er doch vielleicht zu umfangreicheren Arbeiten in derselben Richtung Veranlassung geben, und dahin wirken, dass wir endlich einmal bei der Beschreibung der Obstsorten uns nicht mehr mit den blos äussern unmittelbar in's Auge fallenden Merkmalen begnügen, sondern es wenigstens versuchen, eine genauere in Zahlen ausgedrückte physikalisch-chemische Charakteristik hinzuzufügen. Dergleichen Versuche sind anderwärts schon gemacht, stehen aber noch sehr vereinzelt da, und umfassen nur einen kleinen Theil der Aufgabe. Erwähnung verdient besonders ein im Wochenblatt für Land- und Forstwissenschaft 1854 No. 2 erschienener Aufsatz von C. Knauss: Untersuchung verschiedener Aepfel- und Birn-Moste vom Jahre 1853; und aus früherer Zeit eine Mittheilung von Apotheker Berg in Stuttgart über die Dichtigkeit und den Säuregehalt einzelner Aepfel- und Birn-Säfte von den Ernten der Jahre 1826 und 1827.

Die Materialien zu den von mir veranstalteten Untersuchungen verdanke ich Herrn Haedge, welcher mir mit freundlicher Bereitwilligkeit das ganze von ihm ausgestellt gewesene Sortiment zur Verfügung stellte. Die Untersuchung selbst hat unter meiner Leitung der Stud. pharm. Herr Scheven aus Malchin ausgeführt. Was die Obst-Arten betrifft, so beschränkten wir uns auf Aepfel, da von den ausgestellten Birnen-Sorten der grösste Theil bereits überreif geworden. Nur der *Ambrosia-Birne* (s. d. Tabelle) war ein Versuch gewidmet.

1) Die erste Untersuchungsreihe betraf das *specifische Gewicht.* Ueber dieses lag bisher so gut wie noch gar keine Kenntniss vor, und es sind darüber im gewöhnlichen Leben nicht einmal entfernt annähernd richtige Vorstellungen verbreitet, so dass die meisten Personen meiner Bekanntschaft sich sogar darüber wunderten, wenn sie erfuhren, dass alle Aepfel, selbst diejenigen mit dem festesten Fleische, und alle Theile eines Apfels, auf dem Wasser schwimmen. Noch unerwarteter erschien die genauere Angabe des nicht einmal die trockenen Hölzer übertreffenden specifischen Gewichtes. Dasselbe geht herunter bis 0,74 (*Paternoster-Apfel*) und steigt bis etwas über 0,90 (*Borsdorfer, Zwiebel-Reinette, rother Pigeon*). Als durchschnittliches specifisches Gewicht der meisten Aepfel-Sorten möchte ohngefähr 0,83 anzunehmen sein. Jedermann wird sogleich an den mit Luft erfüllten Theil des Kernhauses denken, wenn von der Ursache die Rede ist, durch welche die so bedeutende Verschiedenheit im specifischen Gewichte des ganzen Apfels und demjenigen der die festen Theile eines Apfels bildenden organischen Substanzen bedingt ist. Das wirkliche specifische Gewicht der (ein Continuum bildend gedachten) trocknen Substanz beträgt 1,47; der Procentgehalt des Apfels an trockner Substanz ist durchschnittlich = 15. Hieraus würde sich, wenn die Aepfel frei von Luft wären oder nur aus Wasser und trockner Substanz beständen, ihr specifisches Gewicht berechnen zu 1,07. Da dasselbe aber nur 0,83 beträgt, so müssen 31,1 p. C. an dem Volumen des ganzen Apfels für lufterfüllten Raum gelten. Dass der lufterfüllte Raum des Kernhauses aber bei weitem nicht so viel ausmacht, lehrt der Augenschein, und wird noch genauer bestätigt nicht blos durch eine Vergleichung der vom Kernhause eingeschlossenen Luftmenge mit dem kubischen Inhalte des ganzen Apfels, sondern auch besonders dadurch, dass die vom Kernhause getrennten Apfelstücke ein von demjenigen des ganzen Apfels nur wenig abweichendes specifisches Gewicht besitzen. Dasselbe ist bei dem Blüthentheile und nächstdem beim Stengeltheile des Apfels am grössten, bei den Seitentheilen am kleinsten. Was den mittleren, das unverletzte Kernhaus einschliessenden Theil des Apfels

betrifft, so ist dessen specifisches Gewicht bald grösser, bald kleiner als dasjenige des ganzen Apfels. Die Seitentheile zeigen immer ein geringeres specifisches Gewicht, wie der ganze Apfel, so dass hier also das Fleisch am meisten Luft einschliesst. Eine Vergleichung des spec. Gewichtes der verschiedenen Aepfelsorten mit den obigen Eigenschaften derselben lehrt, dass im Allgemeinen die grössere Festigkeit des Fleisches, die festere feinzellige Structur, dem grösseren specifischen Gewichte entspricht.

Die Ermittlung des specifischen Gewichts geschah auf zweifache Weise; einmal, indem ein Glasgefäss mit einer zum Hineinbringen der Aepfel hinreichend weiten Mündung mit den zu prüfenden Aepfeln gefüllt, und das Gewicht der letzteren mit dem Gewichte des Wassers verglichen wurde, welches neben den Aepfeln in dem Gefässe Platz hatte. Das zu den Versuchen dienende Glasgefäss fasste 7475 Grm. Wasser*). Es gingen beispielsweise hinein von einer Aepfelsorte 3063 Grm., und blieb daneben Platz für 3798 Grm. Wasser; durch 3063 Grm. Aepfel wurden also 3677 Grm. Wasser verdrängt, wonach sich das spec. Gewicht der Aepfel berechnet = 0,833. Die andere Methode der specifischen Gewichts - Bestimmung benutzt ein meines Wissens bei diesen Versuchen zuerst angewandtes Princip: es wurde nämlich an jedem Apfel, nachdem sein absolutes Gewicht ermittelt war, eine Quantität Bleidraht befestigt, welche gerade genügte, ihn so zu belasten, dass er weder aus dem Wasser hervorragte, noch untersank, also das specifische Gewicht des Wassers (von 12° C.) erreichte. Das Gewicht des hiezu erforderlichen Bleidrahtes in Verbindung mit dem specifischen Gewicht des letzteren und dem absoluten Gewicht des Apfels waren die erforderlichen Zahlenwerthe, um das specifische Gewicht des Apfels zu

*) Die Temperatur wurde bei diesen durch Ungunst der umgebenden Bedingungen etwas beeinträchtigten Versuchen leider nicht gehörig berücksichtigt; der hieraus hervorgehende etwaige Fehler aber kann auf das Resultat keinen die zweite Decimalstelle tangirenden Einfluss üben, da höchstens Schwankungen von 1 bis 2 Centesimal-Graden, nämlich zwischen 12° und 14° C., stattfinden konnten.

berechnen. Wenn z. B. ein Apfel von 100 Grm. Gewicht 20,97 Grm. Bleidraht von 11,11 specifischem Gew. braucht, um bis zum beginnenden Untersinken im Wasser beschwert zu werden, so berechnet sich daraus das specifische Gew. des Apfels zu 0,839. Vergleicht man die nach beiderlei Methoden gefundenen Resultate, wie sie in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt sind, so zeigt sich allerdings keine vollständige Uebereinstimmung; die Differenz erklärt sich aber leicht daher, dass bei einer und derselben Apfelsorte selbst verschiedene Exemplare noch unter einander Differenzen von einiger Erheblichkeit zeigen, namentlich bei ungleicher Grösse und ungleichem Grade der Reife.

2) Die zweite Untersuchungsreihe galt dem *Verhältniss des Wassers zur trocknen Substanz.* Als extremste Gegensätze standen sich hierin gegenüber der *weisse Stettiner Apfel* mit 12,93 und der *Borsdorfer* mit 21,10 p. C. trockner Substanz. Die Vergleichung dieses Verhältnisses mit dem specifischen Gewichte zeigt einen gewissen, aber nicht durchgreifenden Zusammenhang; oft ist sogar das Verhältniss ein umgekehrtes. Die darauf bezüglichen Zahlen der Tabelle haben einen um so grössern Werth, als von den einzelnen Apfelsorten dieselben Exemplare, an welchen mittelst des Bleidrahtes das specifische Gewicht bestimmt worden war, noch zur Ermittlung der trocknen Substanz verwendet wurden. *Das Verfahren zur Bestimmung der trocknen Substanz* bestand einfach darin, dass der gewogene Apfel mit einem scharfen Messer in feine Scheiben geschnitten wurde, diese auf einen Zwirnsfaden gereiht in der Nähe des geheizten Ofens hingen, bis sie beinahe trocken waren, und zuletzt im Luftbade bei einer Temperatur von 110° C. vollständig ausgetrocknet wurden, um nachher wieder gewogen zu werden.

3) Der dritte Theil der vergleichenden Versuche bezog sich auf *die Beschaffenheit des Saftes.* Die Menge desselben oder das relative Quantum der löslichen Bestandtheile des Apfels zu den unlöslichen, so wie der Zuckergehalt des Saftes, blieb einstweilen unermittelt. In dem *Concentrationsgrade* zeigte der Saft der verschiedenen Apfelsorten so ge-

ringe Unterschiede, dass mit wenigen Ausnahmen das spec. Gewicht nur in der dritten Decimalstelle differirte. Dasselbe schwankte zwischen 1,020 und 1,027; unter 20 Apfelsorten waren nur 2, bei welchen das spec. Gewicht über 1,03 stieg, und zwar bei der *französischen grauen Reinette* auf 1,037 und bei der *Zwiebel-Reinette* auf 1,033. Der *Säuregehalt des Saftes* wurde durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit ermittelt, welche durch ein abgewogenes Quantum krystallisirte Weinsteinsäure titrirt war. Der Gehalt dieser Ammoniakflüssigkeit an wasserfreiem Ammoniak betrug 0,980 p. C., und die nach der volumetrischen Methode bestimmte Säure des Saftes wurde so berechnet, als wäre es krystallisirte Weinsteinsäure. Von 20 Apfelsorten zeichnete sich der Saft der *grossen Rambour* durch den geringsten Säuregehalt, nämlich 0,481 p. C., derjenige der *Zwiebel-Reinette* durch die meiste Säure, nämlich 1,129 p. C. aus.

Was die Zusammensetzung *der von dem Apfel-Parenchym eingeschlossenen Luft* betrifft, so hoffe ich, hierüber bald diejenige Auskunft geben zu können, welche den gegenwärtigen vervollkommneten eudiometrischen Methoden der Untersuchung von Gasarten entspricht. Wider Erwarten fand ich den Kohlensäuregehalt dieser Luft weit zurückstehend gegen die Gesammtmenge des Gases. Der grösste Theil des letztern bestand aus Stickstoffgas, und auch die Sauerstoffquantität fand ich geringer, als in der atmosphärischen Luft.

In den nachstehenden Tabellen sind sämmtliche aus der Untersuchung hervorgegangenen Zahlenwerthe zusammengestellt, und es bedürfen dieselben nach den obigen Erläuterungen weiter keines besonderen Commentars.

Aepfel- resp. Birnen-Sorte.	1 Gefäss von 7475 Grm. Aq. fasste Aepfel an Grm.	Entsprech. Volum. Aq. wiegt Grm.	Spec. Gewicht berechnet.	1000 Gewthl. erfordern Blei.	Berechn. spec. Gew. Bleidraht = 11,110.	1000 Gewthl. liefern trockne Substanz.	Spec. Gewicht des Saftes.	1000 Gewthl. Saft sättigen Ammoniak von 0,980 p.C. NH_3	1000 Gewthl. Saft Aq. frei NH_3	1000 Gewthl. Saft enthalten Säure berechn. als $\overline{T}$.
Paternoster-Apfel	2962	3719	0,796	382,4	0,741	135,5	1,020	185,7	—	8,07
Grüne Reinette	2977	3621	0,822	—	—	—	—	—	—	—
Rother Kantapfel	2978	3688	0,807	—	—	—	—	—	—	—
Calville rouge d'hiver	2994	3703	0,808	—	—	—	—	—	—	—
Gold-Reinette (Holländ.)	3060	3570	0,857	—	—	—	—	—	—	—
Weisser Kantapfel	3063	3677	0,833	—	—	—	—	—	—	—
Weisser Königsapfel	3088	3801	0,812	313,0	0,778	134,5	1,021	143,0	1,401	6,22
Brauner Winter-Streifling	3078	3802	0,809	209,7	0,839	144,4	1,023	186,6	—	8,06
Gelbe Winter-Calville	3135	3842	0,816	—	—	—	—	—	—	—
Prinzapfel (Berliner)	3199	3997	0,800	325,6	0,771	148,4	1,024	193,0	—	8,39
Graue Reinette (Deutsche)	3203	3845	0,807	—	—	—	—	—	—	—
Herbst-Gold-Reinette	3215	3797	0,846	236,4	0,821	—	—	—	—	—
Winter-Grand Richard	3246	4022	0,807	—	—	—	—	—	—	—
Grüner Winter Königs	3260	3857	0,843	203,3	0,843	133,8	1,020	173,0	—	7,52
Braunrother Himbeer	3253	3940	0,826	—	—	—	—	—	—	—
Graue Reinette (Franz.)	3247	3791	0,830	149,5	0,880	189,0	1,037	246,6	—	10,70
Grosser Rambour	3321	3986	0,833	314,5	0,777	153,7	1,024	112,8	1,105	4,81
Weisser Tafftapfel	3323	4063	0,817	326,3	0,770	140,3	1,022	158,0	—	6,87
Grafensteiner	3363	3967	0,847	234,3	0,810	156,6	1,028	178,7	—	7,54

Aepfel- resp. Birnen-Sorte.	1 Gefäss von 7475 Grm. Aq. fasste Aepfel an Grm.	Entsprech. Volum. Aq. wiegt Grm.	Spec. Gewicht berechnet.	1000 Gewthl. erfordern Blei.	Berechn. spec. Gew. Bleidraht = 11,110.	1000 Gewthl. liefern trockne Substanz.	Spec. Gewicht des Saftes.	1000 Gewthl. Saft sättigen Ammoniak von 0,960 p.C. NH_3	1000 Gewthl. Saft Ap. frei NH_3	1000 Gewthl. Saft enthalten Säure berechn. als $\overline{T}$.
Rothe Reinette	3338	3833	0,870	165,8	0,867	138,8	—	—	—	—
Eisapfel (Bunter Stettiner)	3360	3897	0,836	190,2	0,852	164,1	1,027	257,0	—	11,17
Weisser Franz. Trauben-Apfel	3336	4101	0,813	341,9	0,761	174,1	1,027	163,3	—	7,09
Römischer Pigeon	3370	4042	0,833	325,3	0,771	133,5	1,027	180,0	—	7,83
Weisser Stettiner	3380	3907	0,865	191,3	0,851	129,3	1,025	211,0	—	9,17
Krummstiel	3398	3946	0,861	182,7	0,857	143,6	1,024	153,0	—	6,62
Gelbe Winter-Reinette	3410	3889	0,876	—	—	—	—	—	—	—
Gold-Pipping	3492	3923	0,890	184,4	0,855	196,8	—	—	—	—
Trauben	3620	4183	0,865	182,4	0,857	153,1	—	—	—	—
Borsdorfer	3638	4040	0,900	128,1	0,895	211,0	—	—	—	—
Zwiebel-Reinette	3728	4137	0,901	143,3	0,884	157,6	1,033	266,6	2,61	11,29
Rother Pigeon	3730	4065	0,915	238,5	0,823	157,0	—	—	—	—
Holländischer **Trauben-Apfel**	—	—	—	238,5	0,823	157,0	1,025	254,0	—	11,12
Citronen-Winter Apfel	—	—	—	231,8	0,827	137,3	1,020	193,3	—	8,39
Ambrosia-Birne	—	—	—	261,8	0,809	162,8	1,024	245,0	—	10,68
Klockapfel (Holländ.)	—	—	—	345,2	0,703	140,6	1,027	210,0	—	9,13
Stettiner rother **Winter-Apfel**	—	—	—	177,4	0,860	158,7	1,028	206,6	—	8,96
Rosenhäger	—	—	—	259,9	0,808	—	—	—	—	—

Tab. II.

Aepfel- resp. Birnen-Sorten.	1000 Gewthl. liefern trockn. Rückstand.	1000 Gewthl. erfordern an Blei.	Spec. Gewicht berechnet Pb = 11,110.
Pfundapfel (Rambour)	153,7	314,5	0,777
Seitenstück	—	326,9	0,770
Stengel	—	208,0	0,840
Blüthe	—	180,6	0,858
Häuschen	—	209,0	0,839
Kopfapfel	144,8	326,7	0,770
Häuschen	—	240,6	0,818
Blüthe	—	239,7	0,819
Stengel	—	282,3	0,795
Seitenstück	—	375,0	0,746
Grüner Königs-Winter-Apfel	—	—	0
Häuschen	—	271,5	0,801
Blüthe	—	191,1	0,851
Stengel	—	211,6	0,837
Seitenstück	—	249,5	0,809
Traubenapfel (Holländ.)	157,0	232,4	0,826
Häuschen	146,4	227,2	0,831
Blüthe	163,7	160,2	0,872
Stengel	156,2	234,4	0,824
Seitenstück	157,2	337,0	0,765
Ambrosia-Birne	162,8	187,0	0,854
Häuschen	148,4	138,7	0,892
Blüthe	175,5	122,4	0,901
Stengel	167,2	196,7	0,849
Seitenstück	163,0	240,0	0,822
Stettiner weisser Winter-Apfel	129,3	201,0	0,847
Häuschen	128,9	233,4	0,826
Blüthe	135,7	130,6	0,895
Stengel	128,7	169,8	0,867
Seitenstück	127,2	221,9	0,833

XLVIII.
Ueber einige Umwandlungsprodukte des Kreatins.

Von

Dessaignes.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 839.)

Wird Quecksilberoxyd mit einer wässrigen Lösung von Kreatin oder Kreatinin erhitzt, so greift es die letzteren an. Man bemerkt einen Geruch, welcher den bei der trocknen Destillation des Kreatins sich bildenden Produkten eigenthümlich und nach Chevreul dem Phosphorgeruch ähnlich ist. Es entweicht Kohlensäure ohne eine Spur Ammoniak; das Quecksilberoxyd wird theilweise reducirt. Das Hauptprodukt, das sich hierbei bildet, ist ein krystallinischer Körper, den ich vor einiger Zeit in Folge seiner alkalischen Reaction als ein neues Alkaloid bezeichnet habe. Ich habe ihn auf's Neue einer Prüfung unterworfen; die mit Kreatinin erhaltenen Krystalle sind nicht homogen. Durch Behandeln mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren erhielt ich endlich 1) Krystalle, die schwer in Wasser, schwerer noch in Alkohol löslich waren, sich gegen Reagenspapier neutral verhielten, bei 100° effloresцirten und die ich ihren Eigenschaften nach als Kreatin erkannte; 2) eine grosse Menge abgeplatteter, parallel und dachziegelartig aneinander gelagerter Prismen. Kreatin gab, wenn das Quecksilberoxyd in hinreichendem Ueberschusse angewendet wurde, nur die letzteren Krystalle.

Dieselben sind in Wasser leicht löslich, besitzen einen unangenehmen Geruch, werden bei 100° trübe und verlieren Wasser. Beim Erhitzen auf Platinblech geben sie denselben Geruch wie das Kreatin. Lakmuspapier wird von ihnen schwach gebläut. In der Kälte mit Kali behandelt verbreiten sie keinen Ammoniakgeruch. Lösungen von Chlorbaryum, Chlorcalcium, salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Bleioxyd werden gefällt. Dieser letztere

Niederschlag gab, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, Oxalsäure. Was ich also für ein Alkaloid hielt, ist das oxalsaure Salz einer starken Base. Ich isolirte diese Base, indem ich das oxalsaure Salz mit einem sehr geringen Ueberschuss reiner Kalkmilch erwärmte und filtrirte. Beim Verdampfen in Vacuum erhielt ich eine farblose Masse mit krystallinischer Oberfläche; dies rührte vielleicht daher, dass das Alkali Kohlensäure, die es stark anzieht, absorbirt hatte. Diese Substanz ist deliquescirend und besitzt einen sehr ätzenden, zugleich ammoniakalischen Geschmack. Beim Erhitzen auf Platinblech verflüchtigt sie sich fast vollständig unter Verbreitung eines sehr starken Geruchs nach verbranntem Kreatin. Sie treibt in der Kälte Ammoniak aus den Ammoniaksalzen aus und bringt in Chlorbaryum- und Chlorcalciumlösungen reichliche Niederschläge hervor, die sich in viel Wasser und ohne Aufbrausen in schwacher Essigsäure lösen. Jene Substanz fällt ferner Lösungen von schwefelsaurer Thonerde und Eisenchlorür. Die Niederschläge lösen sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf. Salpetersaures Silberoxyd fällt sie gelblich-weiss, sie löst Silberoxyd und Chlorsilber auf; Quecksilber-, Blei- und Kupfersalze werden ebenfalls von ihr niedergeschlagen.

Aus dem oxalsauren Salze dieses Alkalis kann man mittelst Chlorcalcium, salpetersaurem und schwefelsaurem Kalk leicht krystallisirte Salze erhalten, die schwach alkalisch reagiren. Die Chlorverbindung giebt mit Platinchlorür, wenn die Lösungen concentrirt sind, nach einiger Zeit sehr schöne orangegelbe Rhomboëder eines Doppelsalzes; dasselbe krystallisirt, wenn man es wieder löst, beim Erkalten oft in abgeplatteten, parallel an einander gelagerten Prismen. Die gefärbten Mutterlaugen, welche man bei Bereitung des oxalsauren Salzes erhält, reagiren stark alkalisch. Befreit man sie durch Chlorcalcium von der Oxalsäure, so geben sie mit Platinchlorür behandelt eine beträchtliche Menge des eben erwähnten Doppelsalzes.

Das aus Kreatin dargestellte oxalsaure Salz verlor bei 100° 13,25 p. C. Wasser. Die Menge des aus demselben Salze erhaltenen oxalsauren Kals entsprach 38,41 p. C.

C_2HO_4. Durch die Verbrennung ein Mal mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome, das andere Mal mit Natronkalk fand ich, dass das bei 100° getrocknete Salz enthält:

C	30,90 p. C.
H	6,93
N	35,05

Das aus Kreatinin dargestellte Salz verlor bei 100° 13,34 p. C. Wasser und getrocknet enthielt es:

C	30,98 p. C.
H	7,27
N	35,43

Das wasserhaltige oxalsaure Salz, entsprechend der Formel: $C_4H_7N_3, C_2HO_4, H_2O_2$,
muss bei 100° 13,23 p. C. Wasser verlieren und enthält 38,14 Oxalsäure mit 1 Aeq. Hydratwasser. Das bei 100° getrocknete Salz, entsprechend der Formel:

$$C_4H_7N_3, C_2HO_4,$$

muss enthalten:

C	30,50
H	6,77
N	35,59

Auch das Platindoppelsalz habe ich vollständig analysirt:

Gefunden.		Berechnet.	
C	8,77	C_4	8,60
H	3,03	H_8	2,87
N	14,85	N_3	15,05
Cl	38,71	Cl_3	38,18
Pt	35,19	Pt	35,30
			100,00

Die Zusammensetzung dieser merkwürdigen Basis entspricht demnach der Formel $C_4H_7N_3$. Es handelt sich jetzt darum, über die Constitution derselben Aufschluss zu gewinnen. Man kann das Kreatin als eine gepaarte Verbindung von Sarkosin mit Harnstoff minus Wasser betrachten; eben so scheint die neue Basis eine Verbindung von Methylamin mit Harnstoff minus Wasser zu sein:

$$C_4H_7N_3 + H_2O_2 = C_2H_4N_2O_2 + C_2H_5N.$$

Wird diese Base, die man Methyluramin nennen könnte, mit einer Barytlösung erhitzt, so zersetzt sie sich; es entweicht Ammoniak, und zugleich nimmt man einen Geruch nach Häringslake wahr. Das geglühte Platindoppelsalz verbreitet den Geruch nach Trimethylamin. Das Sarkosin kann man als Glycollmethylamin minus Wasser betrachten und es verhält sich ohne Zweifel zu dem Glycollmethyl-

amid wie der Leimzucker zum Glycollamid. Die Elemente der Glycollsäure in dem Kreatin werden durch das Quecksilberoxyd zu Oxalsäure, Kohlensäure und Wasser oxydirt, wie dies folgende Gleichung ausdrückt:

$$C_8H_9N_3O_4 + O_5 = C_4H_7N_3, C_2HO_4 + C_2O_4 + HO.$$

Auch über die Constitution des Kreatins habe ich einige Aufklärung zu gewinnen gesucht, indem ich dasselbe der Einwirkung der salpetrigen Säure unterwarf, und es ist mir gelungen, an diesem Körper eine Eigenschaft zu entdecken, welche Liebig bei seiner schönen Untersuchung entgangen ist. Das Kreatin unterscheidet sich zwar vom Leimzucker und andern ähnlichen Körpern dadurch, dass es unfähig ist, sich mit Metalloxyden zu verbinden; allein es gleicht diesem darin, dass es mit Säuren krystallinische Verbindungen giebt, die stark sauer reagiren. Leitet man einen raschen Strom salpetrigsauren Gases in Wasser, das überschüssiges Kreatin ungelöst enthält, so löst es sich ziemlich schnell, und darauf bildet sich eine grosse Menge kleiner, glänzender Krystalle. Löst man dieselben in heissem Wasser, so erhält man beim Erkalten leicht dicke, kurze Prismen, die ein Nitrat des Kreatins sind. Ihre Lösung, die sehr sauer schmeckt, wird durch Ammoniak reichlich gefällt. Der in heissem Wasser gelöste Niederschlag giebt beim Erkalten kleine Prismen, die bei 100° effloresciren; ihre Lösung verhält sich gegen Reagenspapier neutral und fällt weder Quecksilberchlorid, noch Zinkchlorür, noch salpetersaures Silberoxyd.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle gab:

C	36,77 p. C.
H	7,13
N	32,18

Das wasserfreie Kreatin enthält:

C	36,64
H	6,87
N	32,06

Auch habe ich die Salpetersäure des Nitrats des Kreatin bestimmt, und 32,36 p. C. Monhydrat der Salpetersäure erhalten. Die Formel:

$$C_8H_9N_3O_4, NHO_6$$

verlangt 37,47 NHO_6. Dieselbe Verbindung habe ich erhalten, indem ich 1,057 Grm. krystallisirtes Kreatin in

titrirter Salpetersäure löste, welche 0,447 Grm. NHO_5 enthielt und bei 30° verdampfte. Die Krystalle waren homogen und wogen 1,373 Grm. Nach der Berechnung sollten sie 1,376 wiegen. Das schwefelsaure und das salzsaure Kreatin bilden schöne Prismen, die löslicher aber eben so wenig deliquescirend sind, als das Nitrat. Man kann sie auch durch directe Vereinigung des Kreatins mit titrirten Säuren und Verdunsten bei 30° oder im Vacuum erhalten. Ich habe aus demselben Kreatin, das frei von jeder Spur Kreatinin war, abgeschieden und sie auch durch Synthese bestimmt. Ihre Formeln sind:

$$C_4H_9N_3O_4, SHO_4$$

und

$$C_4H_9N_3O_4, ClH.$$

Leitet man durch die Lösung des Nitrats des Kreatins einen Strom salpetrigsaurer Dämpfe, so entweicht viel Gas; doch bildete sich, wie lange auch die Reaction fortgesetzt wurde, keine stickstofffreie Säure. Neutralisirt man das Produkt mit Kali, entfernt den grössten Theil des Salpeters durch Krystallisation, fügt dann salpetersaures Silberoxyd hinzu, so erhält man Krystalle, die in heissem Wasser löslich sind, und nach mehrfachem Umkrystallisiren lange, weisse, am Licht etwas gelb werdende Nadeln bilden. Dieses Salz ist eine Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd mit einem neuen Alkaloid. Beim Glühen verbreitet es einen Geruch nach Häringslake. Es enthält:

C	16,29	p. C.
H	2,37	
Ag	47,97	

Dies entspricht der Formel:

$$C_6H_5N, NAgO_6.$$

Dieses Salz gab bei der Zersetzung mittelst Salzsäure ohne Ueberschuss an Säure das Nitrat des Alkaloids, welches es enthält. Dies Nitrat krystallisirt in einer fasrigen Masse oder in kleinen Prismen; es besitzt einen sehr sauren Geschmack. Mit Quecksilberchlorid giebt es ein in langen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, aus welchem man die organische Base isoliren kann; um jedoch die Untersuchung derselben fortsetzen zu können, muss ich mir zuvor neue Mengen Kreatin darstellen.

XLIX.
Untersuchung von Braunkohlen.

J. Seeland theilt die Resultate der Untersuchung von verschiedenen Braunkohlen mit (Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt I. No. 4, p. 609), welche wir in nachfolgender Tabelle wieder geben:

	Spec. Gew.	Wasserverlust b. 100° p. C.	Wasseranziehung d. b 100° getrockn. nach					
			$^1/_4$ St.	$^1/_2$ St.	1 St.	12 St.	24 St.	in p. C.
I.	1,306	26,15	1,7	3,9	7,1	13,3	18,8	—
II.	1,413	22,54	3,5	4,7	5,3	9,6	12,7	—
III.	1,364	25,15	5,5	6,0	8,4	14,9	15,9	—
IV.	1,32	6,57	1,5	3,0	3,7	6,4	6,6	—

	Elementarnalyse.			Asche.	Coaksausbeute bei	
	C	H	O		langsamer	schnell. Erhitz.
I.	53,79	4,26	26,37	15,58	54,7	52,9
II.	49,58	3,84	27,24	19,34	63,7	59,86
III.	57,71	4,49	25,26	12,54	54,36	52,27
IV.	69,66	4,29	19,13	6,92	60,93	58,66

	Schwefelgehalt in p. C.		Verlust b. d. Ausziehen der Kohlen			Heizkraft der Kohlen		d. Coaks
	der Kohlen	der Coaks	mit Wasser	m. Kalilauge	m. Aether (braune Harzmasse)	aus d. Anal. berechnet	nach Versuchen mit PbCl + Pb	
I.	0,985	1,58	1,02	9,3	2,52	4421	3621	5339
II.	4,56	5,93	0,25	3,5	1,29	3969	3498	4631
III.	3,12	3,23	—	4,0	1,55	4813	4053	5296
IV.	1,71	1,97	—	0,3	0,713	5878	4933	6377

I. ist Braunkohle von *Wildshut* mit vollkommener Holztextur, dunkelbraun bis schwarz, Längenbruch fasrig, Querbruch flach muschlig, vielfach zerklüftet senkrecht auf und parallel mit der Richtung der Faser.

II. Braunkohle von *Thallern* mit deutlicher Holztextur, dunkelbraun bis schwarz, Bruch blättrig und muschlig, enthält viel eingesprengten Schwefelkies, zerklüftet weniger als die vorige.

III. Braunkohle von *Gloggnitz*, mit vollkommener Holzstructur, muschligem Bruch, stark geklüftet.

IV. Braunkohle von *Grünbach*, Pechkohle, ohne erkennbare Holzstructur; feinfaseriges Gefüge, bricht senkrecht darauf. Enthält viel eingesprengten Schwefelkies.

L.
Die Herkules-Bäder im Banat.

Fr. Ragsky theilt eine Analyse der alten berühmten schon von den Römern benutzten Quellen mit (Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt II. No. 2, pag. 93), welche er theils an Ort und Stelle ausgeführt hat, theils im Laboratorium des Josephinums in Wien.

Die Herkulesbäder liegen 1 Meile von Mehadia, 2½ M. von Orsova im wallachisch-illyrischen Grenzregiment, im Csernathal. Die mehr oder weniger heissen Quellen entspringen theils aus einem grauen Kalkstein, theils aus der Schieferformation. Von 14 Quellen werden nur 8 benutzt, Sie enthalten vorherrschend Chlormetalle, wie dies schon Zimmermann 1817 nachwies, Spuren von Jod- und Brommetallen, sind aber bemerkenswerth durch ihren Reichthum an Schwefelwasserstoff, der sie den Aachner Mineralquellen noch voranstellt. Nur das Herkulesbad ist frei von Schwefelwasserstoff. Dass die Entstehung des Schwefelwasserstoffs in diesen Quellen auf Reduction schwefelsaurer Salze (Gyps) durch faulende organische Substanzen (Kohlenlager) und Zersetzung des Schwefelmetalls durch Kohlensäure beruhe, scheint dem Verf. sehr wahrscheinlich, weil mehre der Quellen zugleich ziemlich reich an Grubengas sind.

Einige der Thermen sind ziemlich constant in ihrer Temperatur, andere hängen sehr vom Einfluss der Tagewässer ab.

Die Bestimmung des Grubengases geschah durch Absorption mittelst Chlor, nachdem zuvor die Kohlensäure durch Kali weggenommen war und der Stickstoff ergab

ı als Rückstand. Die übrigen Bestandtheile wurden gewöhnlich ermittelt. Beim Abdampfen scheidet sich as kohlensaurer Kalk und Magnesia aus.

Die Zusammensetzung war in 16 Unžen an Wiener ɪn:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
NaCl	10,779	7,187	9,916	6,855	31,111	25,348	32,503	38,180	40,084	1,394
CaCl	7,800	3,560	5,213	5,911	16,134	16,034	19,245	17,002	19,281	0,346
$\dot{C}a\dddot{S}$	0,645	0,594	0,782	0,580	0,334	0,480	0,643	0,789	0,745	0,980
$\dot{C}a\ddot{C}$	0,364	0,341	0,104	0,629	0,562	0,544	0,420	0,403	0,246	0,140
$\dddot{S}i$	0,142	0,145	0,112	0,249	0,165	0,204	0,578	0,220	0,198	0,135
MgCl	—	—	—	0,981	—	—	—	—	—	—
Br und J	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
	19,730	11,827	16,127	15,205	48,306	42,610	52,989	55,594	60,554	
In 16 Unzen waren Wiener Cubikzoll:										
$\ddot{C}$	0,56	0,48	0,60	0,76	6,62	0,72	0,65	0,60	0,62	0,52
N	0,50	0,59	0,59	0,58	0,58	0,40	0,51	0,53	0,48	0,40
HS	—	Spuren	0,48	0,65—0,1	0,88	0,95	0,70	0,87	0,90	Spur
CH_2	—	—	0,41	0,38	0,49	0,52	0,42	0,40	0,56	—
	1,06	1,07	2,08	—	2,57	2,59	2,28	2,40	2,56	0,92

I. Die *Herkulesquelle* am rechten Cserna-Ufer, aus Kalk ɪpringend in einer Höhle, aus der sie polternd herabzt. Das Wasser ist farblos, geruchlos, von schwacherlich-salzigem Geschmack, trübt sich nach langem ıen nur wenig. Ist sehr von den Tagewässern beein-

flusst und schwankt daher in der Temperatur zwischen 17—41° C. und im spec. Gew. zwischen 1,0027—1,0010. Das zu obiger Analyse verwendete Wasser war nach lange anhaltend günstiger Witterung geschöpft; Temperatur desselben 40,8° C.; spec. Gew. 1,0027. Liefert 5045 Cub.-F. Wasser in der Stunde.

II. Die *Carlsbrunnquelle* entspringt ebenfalls am rechten Cserna-Ufer und liefert per Stunde 23 Cub.-F. Das Wasser ist klar, hepatisch, trübt sich nach langem Stehen nur wenig, wird nur zum Trinken verwendet. Temperatur zwischen 33—35,5° R. Spec. Gew. 1,0017—1,0021. Das zur Analyse verwendete hatte 1,0019 spec. Gew.

III. Die *Ludwigsquelle* (früher Schindelbad) unter der vorigen. Das Wasser ist klar, hepatisch und salzig, liefert aus 2 Armen in der Stunde 960 Cub.-F. Wird nach langem Stehen trübe unter Schwefelabsatz. Temperatur 36,4° und spec. Gew. 1,0024. Schwankt auch etwas in beiden.

IV. Die *Carolinenquelle* (früher kühles Gliederbad), nahe an der steinernen Brücke am rechten Cserna-Ufer. Liefert 180 Cub.-F. in der Stunde. Frisch geschöpft klar, hepatisch riechend, von ekelhaft bittersalzigem Geschmack, wird nach einigem Stehen trübe und setzt Schwefel und Kalk ab. Temperatur schwankt zwischen 19,6° und 24,2° R. (nach Zimmermann und Städeler bis 33° R.). Ist sehr beeinflusst von Tagewässern. Das zur Untersuchung genommene Wasser hatte 24° R. nnd 1,002 spec. Gewicht.

V. Die *Kaiserquelle*, ebenfalls auf dem rechten Cserna-Ufer, rechts von der Brücke. Das Wasser ist klar, stark hepatisch, von ekelhaft bitterlichsalzigem Geschmack. Temperatur ziemlich constant 44—44,7° R. Spec. Gew. 1,0052. Liefert 89 Cub.-F. Wasser in der Stunde; gehört zu den stärksten Schwefelquellen Mehadia's.

VI. Die *Ferdinandsquelle* entspringt in einer Höhle hart am Berge. Das Wasser ist klar, schmeckt ekelhaft bittersalzig, riecht stark nach Schwefelwasserstoff. Spec. Gew. des zur Analyse verwendeten Wassers 1,005. Temperatur 43° R.

VII. Die *Augenbadquellen*, 4 an der Zahl, entspringen aus grauem Mergelschiefer am rechten Cserna-Ufer, ihr Wasser ist von gleicher chemischer Beschaffenheit, klar, von ekelhaft bittersalzigem Geschmack und hepatischem Geruch. Spec. Gew. **1,0056—1,0060**. Nur die mittlere Quelle wird benutzt und ist gefasst, die zwei kleinern zeichnen sich durch höhere Temperatur (44,2°—44,9°) und durch eine sehr reichliche Entwicklung von Kohlenwasserstoff aus. Das zur Analyse verwendete Wasser hatte 42,8° R. und **1,0056** spec. Gew.

VIII. Die *schwarze Quelle*, in der Nähe der Francisciquelle. Temperatur 35—38°. Spec. Gew. **1,0059**; wird nicht benutzt.

IX. Die *Francisciquelle* am linken Ufer der Cserna an der Strasse nach Mehadia, liefert in der Stunde 93 Cub.-F. klares Wasser von stark hepatischem Geruch und ekelhaft bittersalzigem Geschmack; ist die reichste an Salzen. Spec. Gew. **1,0067**. Temperatur 33,7°—34° R.

X. Die *drei warmen Quellen ober dem Wasserfall* am linken Ufer der Cserna sind die schwächsten unter allen, werden auch nicht benutzt. Das Wasser ist klar, riecht merklich nach Schwefelwasserstoff, schmeckt etwas hepatisch, kaum salzig. Temperatur 35°—36° R. Spec. Gew. **1,0005—1,0006**.

LI.
Analysen verschiedener Kalksteine aus Tyrol.

A. v. Hubert hat eine Anzahl der von Hrn. Trinker in Brixlegg gesammelten Kalke untersucht, die ausser den in nachstehender Tabelle enthaltenen Bestandtheilen noch Spuren von Kali, Natron, Chlor, Phosphorsäure und hier und da auch Schwefelsäure zeigten. (Jahrb. d. geolog. Reichsanstalt I. No. 4, pag. 729.)

	ĊaC̈	ṀgC̈	ḞeC̈	Al(Fe)	S̈i	Ḣ	K̇,Ṅa	[illegible]
Feinkörniger Marmor von Predazzo	88,4	10,8	—	—	—	—	—	Spuren von Fe, Mn, Cl, P̈
Marmor von Monzoni im Fassathal	98,0	1,8	—	—	—	—	—	Rückst. 0,4
Marmor vom Hilariberg bei Rattenberg	97,8	1,6	—	—	—	—	—	
Kalk von Taufers	97,8	1,6	—	—	—	—	—	Spuren Fe u. Mn
Bläulicher Marmor von Canzonoli (soll wohl Canzocoli heissen) bei Predazzo	[illegible]	18,4	0,6	—	—	—	—	Spuren von Mn, Cl, P̈
Oolithischer Kalk von der Cima del Mte. Baldo	98,2	0,8	—	—	—	—	—	Sp. Mn, Fe, P̈ Rückst. [illegible]
Dolomit von Val di Ledro	71,0	27,2	—	—	—	—	—	Sp. Mn, Fe, Cl, P̈
Dolomit von Calliano bei Roveredo	57,8	23,8	—	18,0	—	—	—	Sp. Mn, Cl, P̈
Dolomitischer Kalk vom Gaisberg bei Brixen	56,2	28,0	—	12,8	—	—	—	Sp. Mn, Cl, P̈ Rückst. 1,3
Splittriger Kalk von der hohen Mundi-Spitze	97,4	1,6	—	1,0	—	—	—	Sp. Mn, Cl, P̈
Dolomit vom Stubaythal, hoher Burgstall bei Neustift	84,2	12,6	—	1,2	—	—	—	Rückst. 0,6
Dolomit vom Fuss des Peitl Kofels	73,6	20,0	—	4,2	—	—	—	Rückst. 1,2
Dolomitischer Kalk (schiefrig) von d. hohen Salven bei Hopfgarten, Unter-Innthal	60,0	20,4	—	4,2	—	—	—	Rückst. 17,3
Dolomit vom Kogel bei Brixlegg	54,0	37,8	12,0	—	—	—	—	Sp. Mn, Cl, P̈
Dolomitischer Kalk von Kundl im Unter-Innthal	[illegible]	36,8	3,4	—	—	—	—	Rückst. 3,5

	$\dot{Ca}\ddot{C}$	$\dot{Mg}\ddot{C}$	$\dot{Fe}\ddot{C}$	$\dddot{Al}$ $\dddot{Fe}$	$\dddot{Si}$	$\dot{H}$	Alkal.	Rückstand.	
Cordienkalk v. Bernhardsthal i. Lechthal	98,4	—	1,62	—	—	—	—	—	
Bituminöser Kalk v. Enneberg bei Piccolein	70,2	1,6	—	4,0	18,4	4,6	0,6 $\dot{K}\ddot{C}$	—	Bitumen 2,0, Spur. v. Mn, Cl, $\dddot{S}$ u. $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$
Schiefer v. Wengen im Abteithal	80,4	—	$\dot{Mn}\dddot{Mn}$ 1,0	1,4	16,0	1,1	—	—	Spuren v. Cl, $\dddot{S}$ u. $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$
Rother Ammonitenkalk von Schleimharzig im Achenthal	82,0	—	0,4	0,6	15,6	—	—	—	Spuren v. Cl, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ u. Mn
Mergel von Hinterriss im Unter-Innthal	60,0	—	1,0	1,4	32,0	5,2	Spur	—	Spuren v. Cl, $\dddot{S}$ u. $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$
Kalkglimmerschiefer v. Prettau im Pusterthal	22,7	3,2	2,7	18,4	48,0	1,7	$\dot{K}$ 2,0 $\dot{Na}$ 1,0	—	Spuren Cl und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$
Rother Kalksandst. von Enneberg	14,2	3,0	—	3,6	—	3,0	Spur	75,2	Spuren Mn, Cl u $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$
Kalksandstein, in Mergel übergeh., von Campidello. Fundort von Myacites Fassaensis	53,0	—	—	2,8	—	4,0	Spur	39,8	
Kalkhaltiger Sandstein von Strandenberg i. Oberinnthal	53,2	—	-	2,2	—	2,5	—	41,6	Spuren v Mn, Cl, $\dddot{S}$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$

LII.

Analysen verschiedener Kalke und Dolomite aus den Salzburger Alpen.

M. V. Lipold theilt nachstehende Resultate seiner Analysen mit (Jahrb. d. k. k. geologischen Reichsanstalt II, No. 2, pag. 67):

No.	$\dddot{\text{Si}}$	$\dddot{\text{A}}$	$\dddot{\text{F}}\text{e}$	$\dot{\text{Mg}}\ddot{\text{C}}$	$\dot{\text{Ca}}\ddot{\text{C}}$	Unlöslicher Rückstand.	Summe.
1	2,925	0,700	0,725	2,828	89,930	—	97,108
2	4,925	1,850	1,475	3,264	84,444	—	95,958
3	1,075	0,350	0,475	2,921	92,430	—	97,251
4	2,925	1,125	0,925	4,957	87,380	—	97,312
5	—	0,125		46,138	51,480	0,225	97,968
6	—	0,275		44,615	52,730	0,025	97,645
7	6,283	2,513	0,853	1,938	84,686	—	96,273
8	10,050	3,146	1,220	1,811	82,686	—	98,913
9	24,583	2,914	1,453	2,469	65,386	—	96,805
10	38,150	6,978	1,020	1,836	50,586	—	98,570
11	10,283	2,380	1,253	1,710	82,686	—	98,312
12	35,725	7,400	9,225	2,493	36,330	1,125 $\dddot{\text{M}}\text{n}$	92,198
13	—	0,325		1,784	96,100	0,925	99,124
14	—	0,425		1,404	96,050	0,925	98,804
15	—	0,325		2,049	95,700	0,775	98,849
16	—	0,525		1,822	95,900	0,675	98,922
17	—	0,625		1,518	95,400	0,925	98,468
18	—	0,425		2,277	95,650	0,775	99,127
19	—	1,425		40,657	56,050	0,375	98,501
20	—	2,775		33,783	61,800	0,375	98,733
21	—	1,625		34,502	62,400	0,425	98,952
22	—	1,525		26,796	65,300	3,775	97,396

1—6 sind Gesteine von den Schichten am rechten Salzachufer zwischen dem Tännengebirge und dem Tertiärlande Salzburgs unter den Gervillienschichten (unterste Lias). Sehr mächtig.

1. *Gervillienkalk vom Gaisgraben* im Wiesthal *bei Adnet*, dunkelgrau, krystallinisch, riecht angehaucht nach Thon. Stark von Kalkspathadern durchzogen. Spec. Gewicht 2,706. Härte 3,8.

2. *Kalkstein vom Hochleitengraben in Gaisau*, dunkelgrau, erdig, riecht nach Thon. Spec. Gew. 2,689. Härte 5,5.

3. *Kalkst. vom Ochsenberg bei Ebenau*, grau, dicht, musch-
;-splittrig im Bruch. Spec. Gew. 2,694. Härte 3,5.

4. *Kalkst. vom Angerberg bei Hintersee*, grau, dicht, riecht
.ch Thon. Spec. Gew. 2,702. Härte 3,8.

5. *Dolomit*, ebendaher, geschichtet und mit 4. wechsel-
;ernd, krystallinisch, braun, beim Durchschlagen bitu-
inös riechend, braust mit Salzsäure nicht (?), löst sich
ır langsam. Spec. Gew. 2,844. Härte 4,5.

6. *Dolomit vom Rigausberg am Aubach* (nördl. von Altenau),
m vorigen ähnlich. Spec. Gew. 2,822. Härte 5,0.

Die genannten Exemplare enthielten ausser den ange-
hrten Bestandtheilen noch No. 1. Spuren von $\dddot{P}$, No. 1. und
Mn, No. 2. und 4. Alkalien, und alle waren mehr oder
eniger bituminös, daher der Gewichtsverlust.

7—11 sind aus den Schichten über den rothen Adneter
armorn, sie enthielten alle Spuren von Kali und Natron,
und 10 auch von Mangan. Einzelne Schichten führen
hlreiche Knollen Hornstein.

7. *Kalkst. vom Steinbruch am Heuberg bei Oberalm*, dicht,
au, dunkel gefleckt, muschlig, riecht thonig. Sp. G. 2,68.
irte 4,2.

8. *Kalkst. vom Schrambachgraben in der Thalsohle*, dicht,
htgrau, muschlig-glatt. Sp. G. 2,749. Härte 4.

9. *Kalkst., ebendaher*, mit 8. wechsellagernd, dicht, mit
ystallinischen Blättchen. Sp. G. 2,665. Härte 6,0.

10. *Kalkst. vom Hochleitengraben in der Gaisau*, dunkelgrau,
.nnschiefrig, erdig. Sp. G. 2,670. Härte 5.

11. *Kalkst. von der Spitze des Schleegensteins*, dicht, licht-
au, klingt und riecht thonig. Sp. G. 2,593. H. 4.

12. Ein thonschieferähnliches Gestein über dem rothen
ılk bei der Duscherbrücke unweit Golling am Lauerstein;
ınngeschichtet, schwarz, erdig, riecht nach Thon. Spec.
ɜw. 2,738. Härte 5,8.

13—18. Aus einer mehre 100 F. mächtigen Schicht in
n obersten Theilen der kieseligen Kalke. Enthielten alle
tumen, Spuren von Alkalien und Mangan. Ueber ihnen
gen weisse Aptychenschiefer.

13. *Kalkst. vom Selatt- und Frinsberg in Kleinwieslachthal*, lichtbraun, dicht, krystallinisch. Spec. Gew. 2,682. Härte 3,5.

14. *Kalkst. vom Hochleitengraben in Gaisau*, dem vorigen ähnlich. Spec. Gew. 2,702. Härte 4.

15. *Kalkst. von der Madlhöhle in Weisthal*, bräunlich, grau, grün punktirt. Sp. G. 2,706. Härte 3,5.

16. *Kalkst. vom Steinbruch am Heuberg bei Oberalm* (in den tiefsten Schichten mit 7. wechsellagernd). Sp. G. 2,7. Härte 4.

17. *Kalkst. vom linken Salzachufer nächst der Brücke bei Kuchel*, wie 13. und 15. Sp. G. 2,706. Härte 3,5.

18. *Kalkst. vom Eckerfürst unter d. hohen Göll*, wie 13. Sp. G. 2,674. Härte 4.

19. *Dolomit vom Festungsberge in Salzburg*, breccienartig aus grauen eckigen Stücken und einem weissen mehligen oder krystallin. spathigen Bindemittel bestehend, porös, erdig.

20. Desgl. bräunlich, dicht, mit feinen Dolomitadern durchzogen, im Bruche splittrig.

21. Desgl., No. 19. ähnlich, mehr spathig.

22. Desgl. vom Kapuzinerberge in Salzburg, gelblich, erdig, uneben im Bruch, mit Schnüren und Blättchen krystall. Dolomits. Alle zeigten Spuren von Bitumen, No. 20. und 21. auch Mangan.

LIII.
Silber-Extractions-Versuche.

Die Versuche, welche A. Patera früher gemacht (Jahrb. d. geolog. Reichsanstalt, Jahrg. 1850, No. 4, p. 573), aus den mit Kochsalz gerösteten Silbererzen das Silber durch kalte Kochsalzlösung auszuziehen, hatten zwar das Ergebniss geliefert, dass der Prozess günstiger von Statten gehe, wenn die Kochsalzlösung unter einem gewissen stärkeren Druck durch die gepulverte Erzmasse durchlaufen muss; aber es war doch immer noch ein so beträchtlicher

Verlust an Silber des Erzes und eine so zerstörende Einwirkung der erhaltenen Lauge auf die Extractionsbottiche zu beklagen, dass der Verf. neue Versuche unternahm, deren Resultate er (Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt II, No. 3, pag. 52) mittheilt. Sie bezweckten 1) die Ursache des Abgangs an Silber beim Rösten zu ermitteln und den Röstprozess wo möglich zu umgehen, 2) die Kochsalzlösung durch unterschwefligsaures Natron ersetzbar zu machen.

Um den starken Silberverlust beim Rösten zu vermeiden, werden in Joachimsthal die reichen Silbererze nicht amalgamirt, sondern mit Bleierzen verschmolzen; aber auch hierbei beträgt der Abgang 5—9 p. C. des Silbers und 25—66 Pfund Blei auf jede Mark ausgebrachtes Silber. Die reichen Joachimsthaler Erze bestehen vorwaltend aus Rothgültigerz, $\acute{A}g_3\overset{\prime\prime\prime}{A}s$, welches eben beim Rösten den starken Silberverlust erleidet. P. vermuthete, dass daran das Arsenik Schuld sei, welches bei seiner Verflüchtigung einen Theil Silber mit fortreisst (ohne zu entscheiden, in welcher Art von Verbindung, ob als As, $\overset{\dots}{\bar{A}}s$, $AsCl_3$). Er suchte daher dem Erze den Arsenikgehalt zuvor zu entziehen und zwar durch eine Lösung von Schwefelnatrium. Der Versuch gelang mit 1 Pfund Erz (mit 30 Mark Silber im Centner) nach Digestion bei mässiger Temperatur im Sandbade, so dass der fein zertheilte schwarze Rückstand kaum Spuren von Arsen noch enthielt. Die Lösung war ihres Schwefelnatriums ganz beraubt und enthielt nur unterschwefligsaures Natron und das Natronsalz des oxydirten Arsens; sie wurde durch Schwefelwasserstoff gelb gefällt.

Um nun das rückständige Schwefelsilber in Chlorsilber überzuführen, wurde dasselbe mehre Stunden lang mit einer Lösung von Kupfervitriol und Kochsalz bei mässiger Temperatur digerirt und hierauf das ausgewaschene Erz mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron ausgelaugt; die erste und einzige Lauge, die hievon erhalten wurde, hatte $^7/_8$ des Silbergehalts aufgenommen. Es war also die Chlorirung des Silbers auf nassem Wege gut gelungen, obgleich Karsten früher nur über misslungene Versuche der Art berichtete. Wahrscheinlich beruhten

letztere darauf, dass das Schwefelsilber des Erzes nicht in dem fein vertheilten oder freien Zustand war, wie es **Patera** durch seine vorgängige Behandlung mit Schwefelnatrium bekommen hatte.

Was nun die Anwendung des unterschwefligsauren Natrons im Grossen (welches schon 1848 von J. **Perig** in Swansea vorgeschlagen wurde) anlangt, so glaubt **Patera** dass sie durchaus nicht zu kostspielig sei, da man jetzt aus $\dot{Na}\dddot{S}$ sehr leicht und wohlfeil NaS und aus diesem und $\ddot{S}$ das verlangte $\dot{Na}\ddot{\bar{S}}$ darstellen könne, ausserdem erhalte man eine stete Erneuerung des verbrauchten Salzes durch das Ausfällen des Silbers aus der Lösung. Es ist nämlich nicht zweckmässig, das Silber durch Kupfer oder Eisen auszuscheiden, sondern durch NaS. Das gefällte AgS (mit 40 p. C. fremden Beimengungen) wird schliesslich mit Eisengranalien geschmolzen, die geschmolzene Masse mit einem glühenden Eisenstabe umgerührt, und liefert sogleich ein Feinsilber von 15 Loth 5 Gr. pro Mark. Der hierbei fallende Stein geht als silberhaltig zu den Erzen zurück. Wenn nicht ein gar zu grosser Ueberschuss der NaSlösung zur Ausfällung des AgS angewendet wird, so kann die Lauge beinahe augenblicklich wieder als Lösung von $\dot{Na}\ddot{\bar{S}}$ angewendet werden, und man kann sie oft anwenden, ehe ihr Lösungsvermögen für AgCl abnimmt.

Der Vorzug der $\dot{Na}\ddot{\bar{S}}$lösung ist übrigens (abgesehen von der letztgenannten Methode ihrer Ergänzung) schon darum vor dem NaCl einleuchtend, weil man einerseits nur eine sehr verdünnte Lösung anwenden darf (1 p. C. Salz), damit nicht zu viel andere Salze sich mit auflösen und das AgCl doch leicht aufgenommen wird, da 1 Th. AgCl nur 2 Th. $\dot{Na}\ddot{\bar{S}}$, aber 60 Th. NaCl zur Lösung bedarf, andererseits in der Kälte operiren kann. Jedenfalls ist es aber zweckmässig, das Auslaugen unter dem Druck einer etwa 8 F. hohen Flüssigkeitssäule zu bewerkstelligen.

LIV.

Analyse der Bleispeise von Oeblarn in Obersteyermark.

Guido Schenzel hat die beim Kupferhüttenprozess in Oeblarn fallende Bleispeise (mittelst Chlor) analysirt und dabei folgendes Resultat erhalten für die Zusammensetzung in 100 Theilen:

Unlösliches	0,93
S	1,88
Sb	21,56
As	0,78
Pb	20,69
Cu	48,10
Fe	1,20
Ni	0,32
Bi	2,04
Ag	Spur
	97,50

Der Hüttenprozess an jenem Ort ist kurz folgender:

Die Erze (Kupferkies, Fahlerz, Rothgültigerz mit beigemengtem Gold) werden in Oefen geröstet (dabei $\ddot{A}s$, S und $\dot{C}u\dddot{S}$ gewonnen), die Röstknoten mit Zuschlag von Thonschiefer und Schlacken in Schachtöfen von 8—9 Fuss Höhe niedergeschmolzen (dabei fällt Rohlech und Gekrätze).

Die Rohleche werden verbleit, d. h. mit Glätte, Heerd, Villacher Frischblei, Gekrätze und Hartwerk eingeschmolzen und man erhält:

a) Abdörrstein (Blei- oder Kupferlech),
b) Speise,
c) Reichblei, aus welchem das Silber abgetrieben wird.

Der 4 Mal geröstete Abdörrstein wird mit Schlacken und Thonschiefer niedergeschmolzen und liefert Kupferstein und Hartwerk, welches letztere als eine zusammengesinterte Masse bei der nächsten Verbleiung zugeschlagen wird, da es fast alles Silber des Abdörrsteins enthält.

Der Kupferstein endlich wird nach 10 — 12maligem Rösten auf Schwarzkupfer u. s. w. verarbeitet.

Die Speise ist nicht homogen, man kann in ihr drei Schichten unterscheiden, von denen die unterste den grössten Blei- und Antimongehalt, die oberste den grössten Kupfergehalt hat. Mit der mittelsten Schicht ist die oben angeführte Analyse angestellt.

Es gelang dem Verf., das in der Speise enthaltene Antimon und Arsenik durch Digestion mit KS in Lösung völlig auszuziehen und er empfiehlt diese Methode für alle analoge Metallgemische, die Antimon und Arsenik enthalten und in denen der Schwefel nicht zugleich bestimmt werden soll. Er hat Fahlerze, Kobaltspeisen, metallisches Antimon und Arsenik mittelst dieser Methode geprüft und gefunden, dass Antimon und Arsenik auch als Metalle vollständig in Schwefelmetalle übergeführt und gelöst werden.

LV.

Ueber die Zusammensetzung des Andalusit.

Von

Damour.

(Ann. des Mines V. Sér. t. IV, p. 53.)

Den Andalusit, ein im Wesentlichen aus Kieselsäure und Thonerde bestehendes Mineral, kannte man bisher nur in Form stängeliger Massen oder gerader rhombischer Prismen. Dieselben sind mit schieferartigen Massen durchdrungen, durch welche sie mehr oder weniger trübe erscheinen. Will man die Zusammensetzung des Minerals untersuchen, so übt das Gemisch der fremdartigen Substanzen, welche man nicht abscheiden kann, nothwendig einen schädlichen Einfluss auf die Resultate der Analyse, und man ist daher über die Formel desselben nicht voll-

kommen einverstanden, man ist ungewiss, ob diese $\ddot{\text{Al}}_3\dddot{\text{Si}}_2$ oder $\ddot{\text{Al}}_4\dddot{\text{Si}}_3$ zu schreiben ist.

Bei der Analyse eines aus Brasilien stammenden Minerals, dessen Ansehen deutlich an die durchsichtigen, grünlichen Turmaline jenes Landes erinnert, fand ich, dass dasselbe fast genau nach der Formel $\ddot{\text{Al}}_3\dddot{\text{Si}}_2$ zusammengesetzt war.

Die Probe, die ich untersuchte, verdanke ich Herrn Descloizeauz; sie fand sich in einem ziemlich grossen Stück von Krystallen und Körnern von brasilianischem Cymophan.

Das Mineral bildet runde durchsichtige Körner. Auf einigen Exemplaren beobachtet man Andeutungen natürlicher Flächen eines rhombischen Prisma und einer Modification der stumpfen und spitzen Winkel der Basis. Sieht man senkrecht gegen die kleine Diagonale des Prisma durch den Krystall, so erscheint er blassgrün; senkrecht gegen die grosse Diagonale olivengrün; und betrachtet man ihn endlich senkrecht gegen die Basis des Prisma nach den Enden der kleinen Diagonale hin, so zeigt er eine hyacinthrothe Färbung. Zerbricht man ihn, so besitzen die kleinen Bruchstücke eine gleichförmig rothe Färbung ohne grüne Nüance; sein Pulver ist blassroth.

Die Krystalle sind, nach zwei Richtungen, nach den Flächen eines rhombischen Prisma von 90° 45′ ziemlich leicht spaltbar; sie ritzen schwach Quarz. Das spec. Gew. ist = 3,160.

Vor dem Löthrohr ist das Mineral durchaus unschmelzbar. Befeuchtet man das feine Pulver desselben mit salpetersaurer Kobaltsolution und erhitzt stark, so nimmt es eine blaue Färbung an.

Durch Salpetersäure und Salzsäure wird es nicht angegriffen. Schwefelsäure zersetzt es bei 300° langsam, indem diese eine grosse Menge Thonerde auflöst und einen Rückstand von Kieselsäure lässt, welcher noch ein wenig Thonerde enthält.

Um das Mineral zu analysiren, habe ich 0,500 Grm. mit kohlensaurem Natron geschmolzen. Die geschmolzene

Masse war durch ein wenig Mangan etwas grünlich gefärbt; sie wurde in Salzsäure gelöst und die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden.

Die von Kieselsäure befreite Flüssigkeit wurde mit Schwefelammonium behandelt; es entstand ein reichlicher Niederschlag von Thonerde, der durch etwas Schwefeleisen schwärzlichgrau gefärbt war. Dieser Niederschlag wurde nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt, und mit einem Strom schwefliger Säure behandelt; dadurch wurden Thonerde und Eisen aufgelöst, und es blieb ein schwacher flockiger Rückstand von Kieselsäure, der abfiltrirt und dessen Gewicht zu dem der schon erhaltenen Kieselsäure gerechnet wurde.

Die schwefligsaure Lösung wurde in einem Kolben gekocht, die Thonerde fiel, das Eisen blieb in Lösung. Der Niederschlag wurde durch Decantation mit kochendem Wasser gewaschen, abfiltrirt, getrocknet und geglüht.

Die Lösung wurde mit Salpetersäure und etwas chlorsaurem Kali versetzt, und dann mit Ammoniak gesättigt; das Eisen fiel als Eisenoxyd.

In einem zweiten Versuche wurden **0,500** Grm. desselben Minerals mit saurem schwefelsauren Kali bis zum Dunkelrothglühen erhitzt. Die erkaltete Masse wurde mit heissem Wasser behandelt. Ein weisses Pulver (A), das sich absetzte, wurde abfiltrirt. Die Lösung enthielt ausser dem überschüssig angewendeten zweifach-schwefelsauren Kali den grösseren Theil der Thonerde des Minerals. Diese wurde durch Schwefelammonium gefällt und in Salzsäure wieder gelöst. Die Lösung gab beim Abdampfen zur Trockne einen Salzrückstand, aus welchem beim Behandeln mit Salzsäure und Wasser noch eine beträchtliche Menge Kieselsäure erhalten wurde.

Das abfiltrirte weisse Pulver (A) gab beim Glühen eine zusammenhängende Masse, welche vorzüglich aus Kieselsäure bestand, aber auch noch Thonerde und ziemlich viel Kali enthielt. Wenn man also ein Thonerdesilikat mit zweifach-schwefelsaurem Kali behandelt, so reisst die Kieselsäure, die sich aus der Lösung des sauren Salzes ausscheidet, Thonerde und Alkali mit nieder, um mit diesen

ne in Wasser unlösliche Verbindung zu bilden. Dies Ver-
lten könnte bei der Analyse gewisser Silikate Irrthümer
ranlassen, wenn man versäumte, die Reinheit der ge-
ndenen Kieselsäure zu prüfen. Dies hat schon Heinr.
se bei seinen Untersuchungen über den Sphen bemerkt.

Zwei Analysen, die nach der angegebenen Methode
sgeführt wurden, haben folgende Resultate gegeben:

	I.	II.	Mittel.	Verhältn. d. Sauerstoffs.	
Kieselsäure	0,3675	0,3732	0,3703	0,1923	2
Thonerde	0,6115	0,6174	0,6145	0,2870	3
Eisenoxyd	0,0154	0,0081	0,0117		
Manganoxyd	Spuren	—	—		
	0,9944	0,9987	0,9965		

Die Formel $\bar{\dddot{\mathrm{Al}}}_3\dddot{\mathrm{Si}}_2$ entspricht dieser Zusammensetzung
n besten; sie verlangt:

$2SiO_3$	1154,62	0,3749
$3Al_2O_3$	1925,40	0,6251
	3080,02	1,0000

Haidinger hat 1846 (Poggend. Ann. LXI, p. 295)
ne Arbeit über eine Substanz veröffentlicht, die der eben
schriebenen ganz ähnlich war. Dieselbe war bisher in
r Sammlung des Wiener Museums mit brasilianischen
urmalinen verwechselt worden, und sollte von Rio dos
mericanos (Prov. Minas Geraès) stammen.

Haidinger schloss nach der Prüfung der optischen
igenschaften, der Härte und Dichte, ohne eine Analyse
igestellt zu haben, dass sie Andalusit sei.

Die angegebenen Resultate werden, denke ich, die
weifel über die Formel des Andalusits heben. Es ist zu
emerken, dass diese Formel genau dieselbe ist, welche
an dem Disthen zuschreibt; dieser krystallisirt bekanntlich
n monoklinoëdrischen System, man wird demnach Disthen
nd Andalusit für dimorphe Körper halten können.

LVI.
Ueber die Zersetzung des schwefelsauren und phosphorsauren Kalkes durch Salzsäure.

Von

Cari-Montrand.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 864.)

Bei Bereitung von Phosphor nach der gewöhnlichen Methode aus saurem phosphorsauren Kalk war ich erstaunt über die Complicirtheit und Langwierigkeit der Operation, und über die geringe Ausbeute. Da dieser Versuch unter den günstigsten Umständen ausgeführt worden war, wie sie bei der Fabrikation im Grossen nicht erreichbar sind, so schloss ich, dass das übliche Verfahren zur Gewinnung des Phosphors aus den Knochen fehlerhaft sei.

Ich fragte mich, warum seit Scheele's und Gahn's Versuchen Niemand daran gedacht habe, eine Reaction zu finden, durch welche man den Phosphor aus dem phosphorsauren Kalk der Knochen direct und vollständig gewinnen könnte, und nahm mir vor, selbst eine Methode ausfindig zu machen.

Anfangs kam mir nur folgende Reaction in den Sinn:

$$PO_5 + 3CaO + 8C + 3ClH = 8CO + 3CaCl + 3H + P.$$

Um zu erfahren, ob diese Reaction, so wie man der Theorie nach vermuthen darf, wirklich vor sich geht, brachte ich ein inniges Gemenge von gleichen Theilen fein gepulverter Holzkohle und Knochenasche in eine Porzellanröhre. Dieselbe legte ich in einen langen Ofen; sie war an dem einen Ende mit einem Apparat verbunden, aus welchem sich trocknes Chlorwasserstoffgas entwickelte; am andern Ende war ein im rechten Winkel gebogener gläserner Vorstoss angefügt, durch den sie mit einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Recipienten in Verbindung gesetzt war. Ich brachte nun die Röhre allmählich zum

lebhaften Rothglühen, und liess dann das Chlorwasserstoffgas über die glühende Masse streichen. Fast sogleich schlugen sich reichlich Phosphordämpfe, die durch eine rasche Entwicklung des Kohlenoxydgases mit fortgerissen wurden, in den kalten Theilen des Vorstosses nieder. Der Versuch bestätigte meine Erwartungen. An sich vermag, wie ich später erkannte, die Salzsäure nicht, den phosphorsauren Kalk zu zersetzen, aber unter dem Einflusse der starken Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerstoff bemächtigt sich das Chlor des Calciums im Phosphat und bildet Chlorcalcium; die frei gewordene Phosphorsäure wird ebenfalls durch den Kohlenstoff zersetzt, und aller Phosphor derselben wird isolirt. Ich setzte den Versuch so lange fort, als der Entwicklung der Chlorwasserstoffsäure eine Entwicklung von Kohlenoxydgas entsprach. Da sich nach einer Stunde das Phosphorsublimat nicht mehr vermehrte, unterbrach ich die Operation. Nach dem Erkalten fand ich in der Röhre nur Chlorcalcium, welches in der überschüssig angewendeten Kohle zu Kügelchen zusammengeballt war; es konnte aber keine Spur Phosphorsäure in dem Kohlerückstande nachgewiesen werden.

Bevor ich alle meine Aufmerksamkeit auf den industriellen Werth dieses Versuches richtete, wollte ich völlige Klarheit über denselben erlangen und zunächst entscheiden, ob der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure bei dieser Reaction eine Rolle spiele, ob ihm vielleicht die Desoxydation des Kalkes zuzuschreiben sei. In diesem Falle würde die Zersetzung durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$PO_5, 3CaO + 5C + 3ClH = 5CO + 3HO + 3CaCl + P.$$

Ich wendete daher statt des Salzsäuregases trocknes Chlorgas an. Das Gemisch von phosphorsaurem Kalk und Kohle wurde jetzt noch rascher als bei Anwendung von Chlorwasserstoffgas in Phosphor, Chlorcalcium und Kohlenoxyd verwandelt. Wird bei diesem Versuche die Chlorentwicklung gehörig regulirt, so bleibt keine Gasblase unabsorbirt. Da die Chlorüre des Phosphors bei der stattfindenden Temperatur nicht bestehen können, so destillirt sämmtlicher Phosphor. Sonach scheint bei der Anwendung

von Chlorwasserstoffgas der Wasserstoff eine nur passive Rolle zu spielen; allein ich habe bemerkt, dass derselbe, wenn die Temperatur nicht hoch genug ist, eine kleine Menge Phosphor in Phosphorwasserstoff verwandelt.

Vorausgesetzt, dass diese Methode bei der Ausführung im Grossen auf keine bedeutenden Schwierigkeiten stösst, so würde sie erstlich ihrer äussersten Einfachheit wegen der alten vorzuziehen sein, ferner, weil man durch sie die Gesammtmenge des in den Knochen enthaltenen Phosphors gewinnt, und endlich, weil statt der Schwefelsäure und des Kochsalzes, welche zur Chlorwasserstoffentwicklung angewendet wurden, schwefelsaures Natron gewonnen wird.

Auch habe ich versucht, den natürlichen schwefelsauren Kalk auf dieselbe Weise zu zersetzen.

Mengt man Gyps innig mit einer Menge Kohle, welche hinreicht, mit dem Sauerstoff des Kalkes und der Schwefelsäure desselben Kohlenoxydgas zu bilden, und behandelt das Gemisch in der Rothglühhitze mit Chlorwasserstoffgas, so zersetzt sich der Gyps sehr leicht; es bilden sich Chlorcalcium, Kohlenoxydgas, Schwefeldampf und wenig Schwefelwasserstoff.

Dieser Versuch beweist nichts Neues; denn es ist bekannt, dass schwefelsaurer Kalk beim Glühen mit Kohle Schwefelcalcium giebt, und dass sich letzteres, wenn es mit flüssiger Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, in Schwefel, Schwefelwasserstoff und Chlorcalcium zersetzt. Der ganze Unterschied besteht nur in dem Verfahren. Allein ich bin weiter gegangen. Ich habe gefunden, dass sich der schwefelsaure Kalk allein, wenn er in der Rothglühhitze mit Salzsäure behandelt wird, in Chlorcalcium umwandelt. Die freigewordene Schwefelsäure destillirt zum Theil, zum Theil wird sie unter dem Einfluss der Wärme in schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt.

Lange hoffte ich diese Reaction mit Vortheil in der Industrie anzuwenden; allein nach Kuhlmann, welcher diesen Versuch in ziemlich grossem Maasse wiederholt hat, scheint es, dass die grosse Menge Chlorwasserstoffsäure, welche zur Zersetzung erforderlich ist, und die

nothwendige Trockenheit des Gases der Fabrikation im Grossen bedeutende Hindernisse entgegenstellen.

Doch widerlegt diese Reaction das Gesetz Berthollet's über die doppelten Zersetzungen auf trocknem Wege, da sich der sehr beständige schwefelsaure Kalk in das ziemlich flüchtige Chlorcalcium umwandelt.

Die Wirkung des trocknen Chlorgases auf schwefelsauren Kalk ist gleichfalls dem Gesetz Berthollet's entgegen; auch hier bildet sich Chlorcalcium, ein Theil der Schwefelsäure wird frei, ein anderer entwickelt sich in Form von schwefliger Säure und Sauerstoff.

Schwefelsaures Kali und Natron, welche leichter schmelzbar als schwefelsaurer Kalk sind, und deshalb auch leichter angegriffen werden, geben, in der Rothglühhitze mit trocknem Chlorgas behandelt, eine beträchtliche Menge wasserfreier Schwefelsäure. Unter den Zersetzungsprodukten dieser beiden Salze fand ich eine sehr geringe Menge einer braunen, klebrigen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit. Dieselbe veranlasste, mit Wasser in Berührung gebracht, heftiges Zischen und eine lebhafte Entwicklung von Chlorwasserstoffgas, und die Flüssigkeit enthielt dann gewöhnliche Schwefelsäure. Auf der Haut verursachte diese Flüssigkeit ein heftiges Brennen. Wahrscheinlich geht dieser Körper aus einer directen Verbindung des Chlors mit Schwefelsäure hervor.

Um die Reihe dieser Versuche zu beendigen, versuchte ich ein einziges Mal, die Phosphorsäure aus dem phosphorsauren Kalk der Knochen auf gleiche Weise direct auszuziehen. Wider Erwarten gelang der Versuch nicht. Hier bestätigte sich Berthollet's Gesetz. Fügte ich jedoch zu dem phosphorsauren Kalk nur diejenige Menge Kohle, welche genau erforderlich war, um dem Kalke den Sauerstoff zu entziehen, so erhielt ich durch trocknes Chlorgas eine ziemlich grosse Menge wasserfreier Phosphorsäure; dieselbe war mit etwas Phosphor vermischt, welcher durch eine theilweise Reduction der Säure gebildet war, und enthielt auch etwas Chloraluminium, welches von der Porzellanröhre, die angegriffen wurde, herrührte.

LVII.
Notizen.

1) *Verhalten der Wurzeln verschiedener Pflanzenspecies zu Salzlösungen.*

G. Herth theilt (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, pag. 334) einige Versuche über Resorptionsvermögen der Pflanzenwurzeln mit, die er an *Veronica Beccabunga* und *V. Anagallis* anstellte.

Die jungen Pflanzen wurden Anfangs Mai aus einem mit fliessendem Wasser versehenen Graben in einem sehr trocknen Sandboden vorsichtig herausgenommen und einzeln in mit Schlammsand gefüllten unglasirten Blumentöpfen an ihrem ursprünglichen Standort weiter wachsen gelassen.

Nach 4 Wochen, als dieselben dem Blühen nahe waren, zerschlug man die Töpfe und wusch sie wiederholt zuletzt mit destillirtem Wasser aus. Nun wurden in je 3 Gläser, von denen jedes 0,318 Grm. $\dot{K}\dddot{S}$ und 0,318 Grm. K Cl und 794 C.-C. destillirtes Wasser enthielt, 3—4 Exemplare der Pflanzenspecies gebracht, um bei allen eine möglichst gleiche Verdunstungsoberfläche und gleiche Absorptionszeit herzustellen. Die Gläser standen gegen Norden und die Temperatur des Wassers wurde möglichst constant auf 12° R., erhalten. Lufttemperatur im Mittel 15° R. Gläser 1—3 enthielten *Veronica Beccabunga*, Gläser 4—6 *Veronica Anagallis*, und Glas 7 blos Wasser zum Messen des freiwillig verdunstenden; die Menge des letzteren betrug nach Beendigung des Versuchs 5 C.-C.

Die Pflanzen hatten nach 6 Tagen 150 C.-C. der Lösungen absorbirt.

Bei der Ermittlung der absorbirten Salzmengen aus den gebliebenen Rückständen geschah die des schwefelsauren Kalis durch Ausfällen der Schwefelsäure, die des Chlorcalciums indirect durch Abdampfen und Glühen der fixen Bestandtheile und Abzug des schwefelsauren Kalis,

dessen Menge aus dem gefundenen schwefelsauren **Baryt berechnet war.**

Das Resultat war: in Lösung

I. mit *Veron. Beccab.* enthielt der Absorptionsrückst. auf **0,3096** $\dot{K}\dddot{S}$ **0,0316** KCl,
II. „ „ „ „ „ Absorptionsrückst. auf **0,0403** $\dot{K}\dddot{S}$ **0,0321** KCl,
III. „ „ „ „ „ Absorptionsrückst. auf **0,0407** $\dot{K}\dddot{S}$ **0,0315** KCl,
IV. „ „ *Anagall.* „ „ Absorptionsrückst. auf **0,0403** $\dot{K}\dddot{S}$ **0,0334** KCl,
V. „ „ „ „ „ Absorptionsrückst. auf **0,0388** $\dot{K}\dddot{S}$ **0,0347** KCl,
VI. „ „ „ „ „ Absorptionsrückst. auf **0,0403** $\dot{K}\dddot{S}$ **0,0344** KCl.

In allen Versuchen sind gewisse Mengen von beiden Salzen aufgenommen, aber entschieden mehr KCl als $\dot{K}\dddot{S}$. Beide Veronica-Arten haben wahrscheinlich nahezu gleiche Mengen $\dot{K}\dddot{S}$ aufgesogen.

---

2) *Oberflächenveränderung der Gutta-Percha.*

P. Riess theilt (Pogg. Ann. XCI, 489) interessante Beobachtungen über die bekannte Oberflächenveränderung der Gutta-Percha mit. Der bläuliche Anflug von Platten dieser Substanz, der sich leicht abreiben lässt, erzeugt sich zu wiederholten Malen nach längerem Liegen von Neuem, so lange als die Platte noch biegsam ist. Die matt graublaue Schicht erscheint bei 150maliger Vergrösserung aus sehr feinen weissen Pünktchen zusammengesetzt. Diese Aenderung der Gutta-P. tritt bei allen nicht gefirnissten Fabrikaten ein und zwar bei der dunkelbraunen früher als bei der hellbraunen, was sich aus der grösseren Hitze, welcher erstere bei der Bereitung ausgesetzt wurden, erklärt; denn der Verf. fand die Löthfugen eines vor zwei

Jahren angefertigten Kastens und alle vom heissen Bolzen getroffenen Stellen mit einer dichten blauen Schicht überzogen, während die andern Theile des Kastens nur stellenweis blau geworden.

Der blaue Ueberzug ist durch starkes Reiben mit einem Tuche oder durch momentanes Eintauchen in Aether oder Terpenthinöl völlig zu entfernen, aber nicht durch Alkohol von 0,80 spec. Gew.

Die bemerkenswertheste Eigenschaft der so veränderten Gutta-P. ist ihre Verschiebung in der elektrischen Erregungsreihe. Während die unveränderte Gutta fast mit allen Körpern gerieben stark negativ wird, wird die blaue Decke fast mit allen Körpern stark positiv.

Diese Veränderung der Gutta ist augenscheinlich durch eine mittelst Luft und Wärme bewirkte Ausscheidung eines Bestandtheils der Masse hervorgerufen. Der Verf. erhielt von Hrn. H. Rose ein grauweisses leichtes Pulver, welches sich beim Erkalten von Alkohol ausgeschieden, der lange Zeit mit Gutta-P. in Berührung gekocht hatte. Dieses Pulver stellte bei 300facher Vergrösserung kugelige Körper mit rauher Oberfläche dar, blieb bei 100° C. unverändert und schmolz bei höherer Temperatur zu einer ölartigen Flüssigkeit, die zu einer schwärzlichen zerklüfteten Masse erstarrte. Diese wurde, mit Flanell gerieben, positiv elektrisch.

Durch Abdestilliren des oben erwähnten Alkohols war ein gelbes amorphes Harz erhalten, welches aber wegen eines Rückhaltes von Alkohol bei —1° C. weich und klebend blieb und daher auf sein elektrisches Verhalten nicht geprüft werden konnte.

Die Bildung der blauen Schicht auf der Gutta-Percha scheint mit der so unerwünschten Umänderung der Gutta-Percha in eine spröde zerreibliche Masse in nahem Zusammenhang zu stehen.

3) *Krystalle und gestrickte Gestalten von Silber.*

W. Haidinger theilt mit(Jahrb. d. geolog. Reichsanstalt I. No. 1. pag. 150), dass drei von Schmöllnitz eingesandte Stücken Silbers sehr deutliche octaëdrische Krystalle zeigten; alle hatten gestrickte Oberflächen, die besonders an den 3 Linien grossen Octaëdern recht erkennbar war. Sie hatten sich beim Ausglühen von Silber-Amalgam in eisernen Retorten gebildet, in denen die Hitze bis zum Schmelzen des Silbers gesteigert war. In Wien zeigten sich an dem über dem Kuchen des geschmolzenen Silbers bleibenden unregelmässigen Rest Ausblähungen von drahtförmigem Silber, aber nichts Gestricktes. Die letzteren Ausblähungen rühren augenscheinlich vom Schmelzen des Amalgams her, während die Krystalle des Schmöllnitzer Silbers aus der völlig geschmolzenen Silbermasse in weit höherer Temperatur sich bildeten. Man kann die Krystallisation des Silbers auch gut beobachten, wenn man eine kleine Menge vor dem Löthrohr schmilzt. Die Kugel erscheint völlig krystallisirt und besteht aus Combinationen von Flächen des Würfels, Granatoids und Octaëders, letztere oft so glatt und glänzend, dass man sie messen kann.

Aehnliches lässt sich auch bisweilen beim Schmelzen von Kupfer beobchten, wie A. Löwe mittheilt, und polirte Kupferplatten aus Recsk erhielten mittelst verdünnter Salpetersäure die Widmannstädt'ischen Figuren.

Die geolog. Reichsanstalt besitzt eine Stufe reinen Eisens, welches sich als Ofensau in dem Ofen d. Erzhrzgl. Albrechts-Eisenwerk in Teschen festgesetzt hatte, ebenfalls von ausgezeichnet gestrickter Oberfläche. Aus Eisenchlorür reducirt erhielten Hopfgartjen und Hornig glattflächige gut ausgebildete Würfel, die den Spaltungsflächen des Braunauer Meteoreisens analog sind.

4) *Ueber den Descloizit, ein neues Mineral.*

Dieses Mineral fand Damour (*Ann. de Chim. et de Phys. III. Sér. tom. XLI, pag.* 72) unter verschiedenen bleihaltigen Erzen von la Plata. Die Eigenschaften desselben sind folgende:

Es besteht aus einer Gruppe kleiner, auf einander gehäufter Krystalle von ungefähr 1 bis 2 Millimeter Durchmesser. Ihre Krystallform ist ein Octaëder, welches aus einem geraden rhombischen Prisma von 116° 25′ derivirt und an den Kanten der Basis abgestumpft ist. Die Krystalle liessen keine Spaltbarkeit erkennen. Sie sind meistens von einer röthlichen thonigen Masse umgeben und sitzen auf einer kiesel- und eisenhaltigen Gangart; auch findet man sie neben braunem phosphorsauren Blei in nadelförmigen sechsseitigen Prismen.

Im reflectirten Lichte zeigen diese Krystalle lebhaften Glanz; ihre Farbe ist im Allgemeinen dunkelschwarz, doch sind einige, besonders die kleinsten, olivenfarbig und besitzen einen schillernden Bronzeglanz. Im durchfallenden Licht lassen sie ebenfalls, jedoch nur am Rande der Kanten eine braune, ins Rothe spielende Färbung erkennen. Auf den Bruchflächen beobachtet man verschieden gefärbte, strohgelbe, röthlichbraune und schwarze Zonen. Die innern Theile der Masse sind hell, die äussern braun und schwarz. Das Pulver der Krystalle hat eine wenig dunkle braune Farbe.

Die Krystallflächen spiegeln zwar, sind aber fast durchgängig gestreift und rauh, und haben zahlreiche Höhlungen.

Das Mineral ritzt den Kalkspath und wird von Flussspath geritzt.

Seine Dichte ist bei 15° C. 5,839.

In einer Glasröhre erhitzt, giebt es etwas Feuchtigkeit ab und schmilzt bei beginnender Rothglühhitze.

Auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt schmilzt es und wird theilweise zu Bleikügelchen reducirt, welche von einer schwarzen schlackenartigen Masse umgeben sind. Nach

dem Erkalten zeigt sich um die geschmolzene Masse ein gelber Beschlag.

Mit Borax giebt es in der Reductionsflamme ein grünes Glas; erhitzt man dasselbe auf Zusatz von etwas Salpeter in der Oxydationsflamme, so nimmt es eine violette Farbe an, welche die Gegenwart von Manganoxyden beweist.

Mit Phosphorsalz giebt es in der Reductionsflamme ein smaragdgrünes Glas, welches in der Oxydationsflamme orange gefärbt wird.

Es löst sich kalt in mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure und lässt einen Rückstand von braunem Manganoxyd und einer schwankenden Menge Sand, der von der Gangart herrührt. Die Lösung ist farblos. Schwefelsäure schlägt aus derselben sogleich schwefelsaures Blei nieder.

Ich habe zwei Analysen ausgeführt. Die geringe Menge des Minerals, die mir zur Disposition stand, gestattete mir nur jedes Mal 5 Decigrm. anzuwenden.

Das fein gepulverte, bei 80° C. getrocknete Mineral wurde in kalter, mit der 5- bis 6fachen Menge Wasser verdünnter Salpetersäure gelöst. Nach einer vier und zwanzigstündigen Digestion wurde die Flüssigkeit filtrirt, wobei sie einen Rückstand von braunem Manganoxyd und kieselsäurehaltiger Substanz hinterliess. Das Manganoxyd wurde von letzterer durch Salzsäure getrennt.

Die filtrirte, saure Flüssigkeit wurde zur Chlorbestimmung mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt; es entstand ein schwacher Niederschlag.

Das überschüssig zugesetzte Silber wurde durch einige Tropfen Salzsäure entfernt und darauf die filtrirte Flüssigkeit in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Salzsäure behandelt und zur Entfernung der überschüssigen Säure abermals zwischen 70 und 75° C. abgedampft. Der Rückstand wurde in schwachem Alkohol, welcher einige Tropfen Salzsäure enthielt, aufgelöst. Es blieb eine reichliche Menge Chlorblei zurück, die mit schwachem Alkohol gewaschen und auf einem Filter A gesammelt wurde.

Die filtrirte Flüssigkeit war bläulichgrün gefärbt. Schwefelwasserstoffgas verursachte einen sehr geringen Niederschlag von Schwefelkupfer; dieses wurde abfiltrirt, durch Salpetersäure zersetzt und das Kupfer als Kupferoxyd bestimmt.

Die vom Kupfer befreite Flüssigkeit war himmelblau gefärbt, was auf die Gegenwart eines Vanadinsalzes hindeutete. Nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff vertrieben, wurde die Flüssigkeit unter mehrmaligem Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand, welcher zum grossen Theil aus Vanadinsäure bestand, besass fast die Farbe des Eisenoxydes. Er wurde ungefähr bis 300° erhitzt, gewogen, und dann mit heisser Kalilauge behandelt. Die Vanadinsäure löste sich fast vollständig; es blieb ein brauner flockiger Rückstand, welcher im Wesentlichen aus Mangan- und Eisenoxyd bestand und noch etwas Vanadinsäure zurückhielt. Die Oxyde wurden gewaschen und auf ein Filter B gebracht.

Die alkalische Flüssigkeit, welche das vanadinsaure Kali enthielt, wurde durch Abdampfen concentrirt und 24 Stunden der Luft ausgesetzt, darauf mit kaltem Wasser behandelt, wodurch ein geringer weisser Niederschlag entstand. Derselbe bestand wesentlich aus kohlensaurem Zink, enthielt aber noch etwas Vanadinsäure.

Das vom kohlensauren Zink befreite vanadinsaure Kali bildete eine farblose Lösung, die durch Abdampfen concentrirt wurde; zu derselben wurden Krystalle von salpetersaurem Ammoniak bis zur vollständigen Sättigung gesetzt. Zufolge der eintretenden doppelten Zersetzung entstand nach einigen Stunden ein körniger, vollkommen weisser Niederschlag von vanadinsaurem Ammoniak, gemischt mit einigen Krystallen von salpetersaurem Kali. Nach 24 Stunden wurde die geklärte Flüssigkeit decantirt und der Niederschlag mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Ammoniak, zu der einige Tropfen kaustisches Ammoniak zugesetzt waren, gewaschen; zuletzt wurde er [illegible]h mit alkoholhaltigem ammoniakalischen Wasser be[illegible]delt, dann getrocknet und vorsichtig bis zu 300 bis

400° erhitzt, um das vanadinsaure Ammoniak in Vanadinsäure umzuwandeln. Die Säure wurde sogleich gewogen.

Die so erhaltene Vanadinsäure schien rein zu sein, und glich an Farbe ziemlich dem Eisenoxyd. In Kalilauge löste sie sich schnell unter Zurücklassung einiger Flocken einer grünlich-schwarzen Substanz; die Menge derselben war jedoch zu gering, um gewogen zu werden.

Das auf dem Filter B gesammelte Eisen- und Manganoxyd wurde gewogen und in Schwefelsäure gelöst, die Lösung verdampft und der Rückstand von Sulfaten schwach geglüht. Bei Behandlung desselben mit Wasser löste sich das schwefelsaure Manganoxydul, während ein braunrother Rückstand blieb. Ich glaubte, dieser bestünde nur aus basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd, alleim beim Glühen im Platintiegel schmolz er leicht, und ich erkannte, dass er Vanadinsäure enthielt. Ich trennte diese vom Eisenoxyd durch Schmelzen mit einem Gemisch von salpetersaurem und kohlensaurem Kali. Die geschmolzene Masse hinterliess beim Behandeln mit heissem Wasser unlösliches Eisenoxyd.

Die Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht und gewogen.

Das auf dem Filter A gesammelte Chlorblei wurde in Wasser gelöst, zur Flüssigkeit Schwefelsäure gesetzt und zur Trockne verdampft. Das entstandene Sulfat diente zur Bestimmung des Bleis.

Zur Wasserbestimmung wurden 0,500 Grm. des Minerals bis zum Rothglühen erhitzt.

Das Mittel der in den zwei Analysen erhaltenen Zahlen gab folgende Zahlen:

		Sauerstoff.	Verhältn.
Vanadinsäure	0,2246	0,0582	3
Bleioxyd	0,5470	0,0392	2
Zinkoxyd	0,0204		
Kupferoxyd	0,0090		
Eisenoxyd	0,0150		
Manganoxydul	0,0532		
Wasser	0,0220		
Chlor	0,0032		
Manganoxyd (in Salpetersäure unlösl.)	0,0600		
Sand	0,0344		
	0,9888		

Diese Zahlen scheinen auf den ersten Anblick eine ziemlich verwickelte Zusammensetzung anzudeuten, erinnert man sich jedoch der Eigenschaften des analysirten Minerals, so ist man veranlasst, das Eisen-, Mangan- und Kupferoxyd, und wahrscheinlich vielleicht auch das Zinkoxyd vielmehr für eine zufällige Beimischung, als für einen wesentlichen Bestandtheil des Minerals zu halten.

Die verschiedenartigen Streifen in der Masse und selbst in den Krystallen lassen vermuthen, dass die genannten Oxyde als färbende Mittel zwischen den krystallinischen Molekülen vertheilt sind. Die geringe Menge Wasser, welche das Mineral beim Glühen verliert, zeigt die Gegenwart eines Eisen- oder Manganoxydhydrats an. Die Höhlungen und Riefen auf den Krystallflächen endlich beweisen, dass die Krystallisation durch die Gegenwart der fremdartigen Körper, die so mit eingeschlossen wurden, gehemmt worden ist. Dies ist übrigens ein Umstand, welcher sich ziemlich häufig bei der Krystallisation der Salze findet. Abstrahirt man daher von den als zufällig beigemischt bezeichneten Substanzen, so muss man das Mineral als eine einfache Verbindung von Bleioxyd mit Vanadinsäure betrachten, deren Sauerstoffmengen sich verhalten wie 2 : 3; die Formel des Minerals würde demnach sein $2PbO, VO_3$.

Die Rechnung verlangt:

$2PbO$	2789,290	70,68
VO_3	1156,892	29,32
	3946,182	100,00

Unter den schon bekannten Verbindungen des Bleioxyds mit Vanadinsäure besitzt keine die an dem beschriebenen Mineral beobachtete Krystallform. Ebenso unterscheiden sich jene wesentlich durch ihre Zusammensetzung. Das von Zimapan in Mexico kommende Mineral ist nur in krystallinischer Masse ohne bestimmbare Form gefunden worden. Berzelius, der es analysirte, schrieb ihm die Formel $PbCl + 2PbO + 3PbO, VO_3$ zu.

Das vanadinhaltige Blei von Wanlockhead findet sich in purpurrothen Concretionen oder in honiggelben, dem phosphorsauren Blei ähnlichen, sechsseitigen Prismen.

Seine Zusammensetzung ist nach Thomson:

Vanadinsäure	23,44
Bleioxyd	66,33
Zinkoxyd	9,51
Eisenoxyd	0,16
	99,44

Die übrigen in Concretionen vorkommenden vanadinuren Bleiverbindungen, wie der Dechenit und die von mir nn. *d. Mines.* 3. *Sér. tom. XI*, 161. D. J. XI, 134) beschriebene ıbstanz, stehen weder hinsichtlich ihrer physikalischen genschaften noch zufolge ihrer Zusammensetzung mit ːm eben betrachteten Mineral in Beziehung. Das letztere heint mir bei Classification der Species einen bestimmten atz zu verdienen, und ich erlaube mir, für dasselbe den ımen Descloizit, nach Descloizeaux, vorzuschlagen.

Descloizeaux hat die Krystallform dieses Minerals schrieben, die mit keiner der andern Bleiverbindungen ereinstimmt (*Ann. d. Chim. et de Phys.* 3. *Sér. t. XLI, p.* 78).

---

5) *Gymnit von Fleims.*

Von diesem nicht häufig auftretenden Mineral, welches ch nach Liebener im Fleimser Thal (Südtyrol) in norphen gelblichen Körnern, in Bruch, Glanz, Durchsichgkeit dem arabischen Gummi sehr ähnlich, findet, hat ellacher (Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt I, No. 4, ıg. 608) eine Analyse ausgeführt, welche mit der einzigen sher von Thomson gelieferten gut übereinstimmt.

Oellacher erhielt für 100 Th.:

	$\dddot{Si}$	40,40	entsprechend der Formel $\dot{Mg}\dddot{Si} + \dot{Mg}\dot{H}_2$
	$\dot{Mg}$	35,85	
	$\dot{H}$	22,60	
als Apatit	Cl, $\dddot{P}$, $\dot{Ca}$	0,77	
	$\dddot{Fe}$	0,38	

Das Mineral findet sich im Fleimserthal als Gangausfüllung im Serpentin, und zwar theils in durchsichtigen, theils in matten weissen Varietäten, die in Härte und spec. Gew. von einander abweichen. Vor dem Löthrohr schnell erhitzt zerspringen die durchsichtigen Exemplare, allmählich erwärmt ist der Gymnit an den Kanten nur schwierig bei starkem Feuer schmelzbar; er phosphorescirt nach langem Glühen.

---

6) *Ueber die Methoden zur Bestimmung des Kupfers in Mineralien und Kunstprodukten*

theilt Rivot (*Compt. rend. XXXVIII, pag.* 868) einige Bemerkungen mit. Er hatte bei der Ausführung zahlreicher Analysen von Kupfermineralien der Reihe nach die hauptsächlichsten Methoden der Kupferbestimmung angewendet und gefunden, dass jede derselben unter bestimmten Umständen je nach dem Reichthum der zu analysirenden Probe und der Natur der beigemischten Metalle einige Vortheile bietet, dass sie aber häufig in Folge dieser Beimischungen fehlerhaft sind.

Die Prüfung dieser Methoden veranlasste ihn, ein neues Verfahren zu wählen; dasselbe wurde seit zwei Jahren in der *Ecole des Mines* angewendet und hat sich als gut bewährt.

Es beruht auf der Unlöslichkeit des Schwefelcyankupfers CyS_2Cu_2 und der Leichtlöslichkeit aller übrigen Schwefelcyanmetalle in einer sauren Flüssigkeit.

Das Verfahren besteht in Folgendem:

1) Man bereitet unter Vermeidung oxydirender Mittel eine salzsaure Lösung der Substanz.

2) Man verwandelt das Salz durch ein Reductionsmittel (unterphosphorige Säure oder schweflige Säure) in Oxydulsalz und fügt eine verdünnte Lösung von Schwefelcyankalium hinzu, welche nur das Kupfer und zwar sogleich und vollständig fällt.

3) Man bestimmt das Kupfer, indem man das so erhaltene Schwefelcyanmetall CyS_2Cu_2 bei mässiger Tempe-

tur trocknet. (Zur Controle verwandelt man das Kupfer Schwefelkupfer Cu_2S, indem man es in einem tarirten ırzellantiegel unter Abschluss der Luft mit etwas Schwe- . schmilzt.)

Dieses allgemeine Verfahren kann abgekürzt werden, ›nn die zu untersuchende Substanz (ausser dem Kupfer) ine durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle enthält. an löst dann alle Metalle in Salzsäure und fällt das ıpfer durch Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wird ırch Schmelzen mit etwas Schwefel in Cu_2S verwandelt.

Rivot hat dies Verfahren häufig zur Analyse von ›onzen angewendet, und hält es für geeignet zur voll- ändigen Analyse dieser Legirungen.

---

7) *Ueber die Darstellung des Inulins*

eilt C. J. Thirault (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. n. XXV*, pag. 205) Folgendes mit:

Das Inulin ist schwer vollkommen weiss und in eini- ›rmassen beträchtlicher Menge zu erhalten. Behandelt an einfach die Alantwurzel mit kochendem Wasser und ›ncentrirt die Flüssigkeiten, um das Inulin auszuscheiden, › wird es nur durch häufig wiederholtes Behandeln mit ohle, welche eine grosse Menge absorbirt, hinlänglich eiss erhalten.

Leichter kommt man auf folgende Weise zum Ziel. an erschöpft durch Verdrängung mit kochendem Wasser ne gewisse Menge Alantwurzel, so dass man eine sehr ichhaltige Flüssigkeit hat und ein langes Abdampfen ›rmindert. Die Flüssigkeit wird bis auf 10 bis 12 Aräo- etergrade verdunstet und das doppelte Volumen 81- ›ädiger Alkohol hinzugefügt; das Inulin fällt als fast eisses Pulver. Löst man dasselbe in wenig destillirtem 'asser, behandelt die Flüssigkeit mit etwas gewaschener hierkohle und fällt sie abermals mit dem doppeltem Vo men 81-grädigem Alkohol, so erhält man einen rein

weissen Niederschlag von Inulin, welcher, da er mit Alkohol imprägnirt ist, sehr schnell trocknet.

Diese Methode ist trotz der Anwendung des Alkohols nur mit sehr geringen Kosten verbunden, da dieser nicht verloren geht, sondern nur verdünnt wird.

---

8) *Kaustisches Natron*

macht Will. Chisholm (*Chem. Gaz.* Jan. 1854. No. 270, pag. 39) folgendermassen:

Er bringt ein Gemisch von Torfkohle und Kochsalz in den trocknen Kalkreiniger der Leuchtgasfabriken, wo sich beim Durchgang des Gases das Schwefelammonium des letztern mit dem Kochsalz in Schwefelnatrium und Chlorammonium zersetzen soll. Die löslichen Salze werden dann entweder mit Wasser ausgezogen, die Lösung verdampft und der Rückstand erhitzt, um den Salmiak zu sublimiren; oder die trockne Masse als solche wird sublimirt, wobei in der Retorte Soda und Kohle zurückbleibt. Daraus wird die Soda ausgezogen und die Kohle wieder von Neuem angewendet.

Auch schlägt der Verf. vor, kohlensaures Ammoniak in eine Retorte, die Kohle und Kochsalz enthält, zu leiten wobei Soda und Salmiak entstehen sollen.

---

9) *Ueber die Wasser-, Aether- und Säure-Theorie.*

Von Ch. Gerhardt.

Ich lese so eben in einem der letzten Hefte der Annalen der Chemie und Pharm. (XC, 46) einen von Herrn Kolbe direct an Herrn Williamson gerichteten Aufsatz, in welchem meiner mehrmals auf eine Art gedacht ist, die ich nicht ohne Antwort lassen kann. Es ist dies zum zweiten Mal, dass Herr Kolbe mir die Ehre erzeugt, meine Ansichten und Arbeiten zu besprechen, und zwar in einem Tone, welchen ich mir gegen Niemand erlauben würde. Gern hätte ich auch diesmal die Angriffe dieses

reizbaren Chemikers unberücksichtigt gelassen, wenn nicht deren Wiederholung in Liebig's Annalen dem deutschen Publikum als der Ausdruck von Liebig's eigener Meinung erscheinen könnte*).

Uebrigens liegt es mir blos daran, einen, die Vaterschaft der angefochtenen Theorien betreffenden historischen Irrthum zu berichtigen, und meine Rechte auf ein Eigenthum zu vindiciren, für welches mir seit Jahren so viele Angriffe und Schmähungen zu Theil geworden sind.

Herr Kolbe erglüht vor Unwillen über „die," wie er sie nennt, „Williamson'sche Wasser-, Aether- und Säure-Theorie." Ich begreife nicht, wie eine Theorie, deren erste und wichtigste Punkte vor mehreren Jahren durch mich aufgestellt wurden, jetzt auf einmal zur Williamson'schen Theorie geworden ist. Wer hat denn zuerst gesagt, das Wasser sei H_2O und nicht HO; Kalihydrat sei KHO und nicht KO,HO; Kaliumoxyd sei K_2O und nicht KO; Aether sei Ae_2O und nicht AeO; sogenannte wasserhaltige Salpetersäure sei NHO_3 und nicht NO_5,HO etc.? Wer hat denn zuerst gesagt, der Alkohol sei die Weinsäure des Wassers? Wer hat denn die Schreibweise ersonnen, welcher sich Williamson und die andern englischen Chemiker bedienen, um diese Zusammensetzungsdifferenzen auszudrücken? . . . .

Es ist ganz gleichgültig für den Grund der Sache, wie man in diesen Formeln die Elemente gruppirt; ich habe mich schon längst, in einer mit Chancel abgefassten Notiz, über den wahren Sinn der sogenannten rationellen Formeln ausgesprochen. Der Hauptpunkt aber, welcher

---

*) Wir glauben kaum, dass diese Besorgniss gegründet ist. Die Redaktion einer wissenschaftlichen Zeitschrift muss oft Ansichten ihre Spalten eröffnen, welche mit den ihrigen nicht übereinstimmen, ja denselben geradezu entgegengesetzt sind, sobald sie nicht einseitig einer gewissen Richtung huldigen, sondern das Journal zu einem Archiv der neuesten Geschichte der Wissenschaft machen will. Wir wenigstens müssen entschieden erklären, dass wir keineswegs gemeint sind, die Vertretung aller in diesem Journale unter den Namen ihrer Verfasser mitgetheilten Artikel zu übernehmen.

D. Red.

jetzt die Chemiker in zwei Parteien trennt, liegt *in dem relativen Atomgewicht* zwischen Oxyden und Oxydhydraten, Aether und Alkohol, sogen. wasserfreien und sogen. wasserhaltigen einbasischen Säuren. Nach der ältern Schule sind in allen Oxydhydraten, im Alkohol wie in den sogen. wasserhaltigen einbasischen Säuren die Elemente des Wassers enthalten. *Dies nun habe ich zuerst vor allen andern Chemikern geläugnet.* Kalihydrat, Alkohol, Essigsäure, sagte ich, enthalten kein Wasser; Berzelius und die ältere Schule verdoppeln die Atomgewichte dieser Körper und meinen, sie enthalten Wasser. Dies ist der Fundamentalunterschied zwischen den beiden Theorien.

Lange Zeit bin ich allein, mit Laurent, der Vertheidiger meiner Meinung geblieben; später schloss sich uns Chancel an und noch später Williamson. Beide letztern Chemiker haben fast zu gleicher Zeit ihre vortrefflichen Versuche über die Aether veröffentlicht; ihre Resultate waren wichtige Beiträge zur weitern Begründung der neuen Theorie, um die sich allerdings Williamson eigene Verdienste erworben hat; aber lange vor ihm derivirten Laurent und ich vom Wasser den Alkohol und den Aether, und schrieben sie AeHO und Ae_2O; und, was die wasserfreien Säuren betrifft, so waren sie von mir entdeckt, ehe noch Williamson sich darüber aussprach.

Was übrigens die im Streite begriffenen Fragen selber betrifft, so verweise ich auf den nächstens erscheinenden 4ten Band meiner organischen Chemie, wo dieselben zur Genüge entwickelt und beantwortet sind.

Literatur.

Leitfaden für die qualitative chemische Analyse etc. von Dr. C. F. Rammelsberg, Professer a. d. Universität u. am K. Gewerbeinstitut zu Berlin. Dritte Aufl. Berlin bei C. G. Lüderitz. 1854.

Theoretische, praktische und analytische Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe. Von Dr. Sheridan Muspratt. Uebersetzt und bearbeitet von F. Hohmann. Zweite Lieferuug. Braunschweig. Schwetschke und Sohn.

LVIII.
Ueber die Entsilberung des Bleies mittelst Zink.

Von
Georges Montéfiore-Levy.

(...us den *Ann. des travaux publics de Belgique* vom Verf. mitgetheilt.)

Bei einer metallurgischen Reise durch Wallis hatte ...n Gelegenheit, den Entsilberungsprocess des Bleis durch ...nk ausführen zu sehen. Derselbe ist dort unter dem ...amen Parke's Methode (vom Erfinder Parke) bekannt. ...h habe alle einzelnen Operationen dieses Verfahrens ...nnen gelernt, und bin somit in den Stand gesetzt, eine ...urze Beschreibung desselben zu liefern.

Die Operationen sind folgende:

1) Schmelzung des silberhaltigen Bleis und des angewendeten Zinks,
2) Trennung des silberhaltigen Zinks von dem Blei, das es enthalten kann,
3) Destillation des silberhaltigen Zinks,
4) Reinigung des entsilberten Bleis, um es in eine für den Handel geeignete Form zu bringen.

1. *Schmelzung des silberhaltigen Bleis und des angewendeten ...nks.* Diese Operation wird in zwei halbkugelförmigen ...hmelzkesseln ausgeführt. Diese sind mit platten Rändern ...rsehen, welche auf der Mauer des Ofens aufliegen.

Der grössere von beiden Kesseln ist zur Schmelzung ...s Bleis bestimmt. Er muss ungefähr 6 Tonnen (6000 ...logrm.) dieses Metalls fassen; seine Wände sind $2^1/_2$ Centim. ...ck. Unmittelbar daneben befindet sich in demselben ...en der Kessel, in welchem das Zink geschmolzen wird; ... ist viel kleiner als der erste und ist mit einer Handhabe ...rsehen, durch welche er in die Höhe gehoben werden ...nn. —

Die Fig. 1. auf Tab. II. zeigt die Einrichtung des Heerdes, ...elcher sehr klein ist, und dessen Rost sich unter dem

Kessel mit dem Blei befindet. Die Flamme, welche den grossen Kessel erwärmt hat, schlägt erst unter den kleinen Kessel und dann in den Schornstein. Durch Schieber kann man, was unerlässlich ist, den Zug und folglich die Temperatur nach Willkühr reguliren. Das ganze Mauerwerk erhebt sich nicht über 0,90 Meter über den Boden, damit die Arbeiter leicht an dem Kessel arbeiten können.

Wenn das Blei fast vollkommen in dem grossen Kessel geschmolzen ist, so trägt man das Zink in den kleinern Kessel ein; sind darauf beide Metalle vollständig in Fluss, so bringt man das Zink in den Kessel mit dem Blei. Dies geschieht, indem zwei Arbeiter den kleinen Kessel mittelst einer in die Handhaben desselben gesteckten Eisenstange über den grossen Kessel heben. Zwei andere Arbeiter kippen ihn um und lassen das Zink auf ein Mal zu dem Blei fliessen.

Der kleine Kessel wird sogleich wieder an seinen Platz gebracht; darauf rühren die vier Arbeiter beide Metalle mittelst einer langen gebogenen Stange 4 bis 5 Minuten lang so innig als möglich zusammen.

Lässt man jetzt das Ganze ruhig stehen, so bildet sich allmählich auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse eine Art Schaum von runzligem Ansehen. Dieser zeigt sich schon in dem Augenblicke, in welchem man das Zink zusetzt, bevor man umgerührt hat.

Nach ungefähr 5 Minuten schwimmt alles Zink auf der Oberfläche; dasselbe enthält sämmtliches Silber und die übrigen fremdartigen Körper, wie Schwefel, Arsenik und Antimon, welche dem Blei beigemischt sein konnten. Mit Hülfe grosser durchbohrter Löffel von Eisenblech schöpft man diese Art Magma ab und häuft es neben dem Kessel auf.

Die Menge des angewendeten Zinks richtet sich nach dem Silbergehalt des Bleis. Für Blei, welches in der Tonne von 1,000 Kilogrm. 14 englische Unzen Silber enthält, genügt 1 p. C. Zink.

2) *Trennung des silberhaltigen Zinks von dem Blei, welches es enthalten kann.* Der Zinkschaum enthält eine beträchtliche Menge Blei. Dieses entfernt man durch eine Um-

schmelzung bei nicht hoher Temperatur. Zu dem Zweck bringt man die Masse in Retorten von unschmelzbarem Thon (Tab. II. Fig. 2), deren Form der der Gasretorten ähnlich ist, und welche wie diese geschlossen sind. Am hinteren Ende sind sie mit einer Art Schnauze versehen, welche ausserhalb des Mauerwerks, auf dem sie unten ruhen, mündet.

Der Ofen, welcher sehr klein ist, enthält nur zwei solche Retorten. Er ist fast eben so wie die zur Reduction der Zinkerze dienenden Lütticher Oefen construirt.

Man erhitzt gelinde, ohne den Schmelzpunkt des Bleis zu übersteigen. Je nachdem dieses schmilzt, läuft es durch die untere Oeffnung der Retorte aus, und man sammelt es in einem Bassin. In der Retorte bleibt ein Rückstand von silberhaltigem Zink, welches man durch die vordere Oeffnung herausnimmt.

3. *Destillation des silberhaltigen Zinks.* Das Silber wird durch Destillation abgeschieden.

Der Ofen, in welchem diese Destillation vorgenommen wird, ist fast halbkreisförmig. Der Heerd befindet sich im Mittelpunkt und erhitzt 5 oder 6 Töpfe von unschmelzbarem Thon, welche, wie Tab. II. Fig. 3 zeigt, aufgestellt sind. Diese in Fig. 4 dargestellten Töpfe stehen auf ihrem Boden und werden von oben gefüllt.

C ist die Oeffnung, durch welche sie gefüllt werden; dieselbe ist während der Operation durch einen viereckigen Ziegelstein geschlossen.

A ist ein kleines, in den Boden des Topfes gebohrtes Loch, welches vor der Füllung durch einen Thonpfropfen verstopft wird. Es dient zur Entfernung der nach der Destillation bleibenden Rückstände.

B dient zur Ableitung und Condensation des sich verflüchtigenden Zinks.

Dieser Ofen gleicht also hinsichtlich der Disposition der Schmelztöpfe den englischen Oefen, hinsichtlich der Art und Weise der Condensation aber den Lütticher Oefen. Nach Beendigung der Destillation nimmt man die Rückstände heraus und treibt, nachdem man etwas Blei hinzugefügt hat, wie gewöhnlich ab.

Das gesammelte Zink dient zur Entsilberung neuer Quantitäten Blei.

Ueber die Kosten, welche dieses Verfahren veranlasst, habe ich keine genauen Angaben erhalten, es ist mir folglich unmöglich, einen Vergleich zwischen der Parke'schen und der Pattinson'schen Methode anzustellen.

Nach Nevill, welcher beide Verfahren angewendet hat, giebt das Parke'sche entschieden eine beträchtlichere Ausbeute an Silber. Seinen Angaben zufolge beträgt der Verlust an Blei in seinen Hütten durchschnittlich 1 p. C. des angewendeten Bleies. Der Verlust an Zink $^3/_5$ von der dem Blei beigemischten Menge Zink.

Uebrigens ist mir bekannt, dass in der Hütte von Llanelly, welche ehemals nach der Pattinson'schen Art eingerichtet war, die zwanzig Kessel, die zur Umschmelzung des Bleis dienten, durch zwei der beschriebenen Art von nahe gleicher Grösse ersetzt worden sind.

Man wirft der Parke'schen Methode eine Verminderung der Qualität des Bleies vor. Doch halte ich dies für unbegründet, denn das aus der Hütte von Simes und Co. hervorgehende Blei findet sich seit einem Jahre im Handel und ist durchaus als vortrefflich bekannt.

Man unterwirft es ausserdem, bevor man es in den Handel bringt, zur Entfernung des möglicherweise darin enthaltenen Zinks folgender Behandlung:

4. *Reinigung des Bleies.* Man bringt das Blei auf den Boden eines Reverberirofens von sehr niedriger Wölbung, schliesst alle Ofenthüren, und erhitzt ziemlich rasch bis zur Dunkelrothglühhitze.

Darauf öffnet man die Thüren; die einströmende Luft oxydirt das Zink und bildet auf der Oberfläche des Metalles eine weissliche Kruste. Diese wird von Zeit zu Zeit abgenommen und die Temperatur auf dem Punkte erhalten, dass das Zink verbrennen kann, das Blei aber nicht wesentlich oxydirt wird.

Wenn die Oberfläche glänzend bleibt, nimmt man das Blei aus dem Ofen und giesst es in für den Zweck geeignete Barren.

Noch ist zu bemerken, dass die Pattinson'sche Methode in der Regel ebenfalls eine Umschmelzung des Bleies verlangt. Diese wird in grossen Oefen vorgenommen, in welchen man das Metall, ohne es umzurühren, ziemlich lange flüssig erhält.

LIX.
Chemische Notizen.

Von

Samuel W. Johnson

aus New-York.

1) *Chromsaures Kali - Ammoniak.*

Wird eine warmgesättigte Lösung von doppelt-chromsaurem Kali mit concentrirtem Ammoniak gesättigt und die Flüssigkeit allmählich steigender Kälte in einer Frostmischung ausgesetzt oder unter einer Glocke über Aetzkali der Verdunstung überlassen, so erhält man gelbe Krystalle, deren Analyse zu der Formel

$$KO, CrO_3 + NH_4O, CrO_3$$

führte.

	Gefunden.	Berechnet.
CrO_3	57,97 — 58,03	58,14
KO	27,33	26,97
NH_4O		14,88

Das Salz verliert an der Luft Ammoniak und die Krystalle werden rothgelb. Obwohl die Krystalle nicht gemessen wurden, schienen sie doch, wie sich im Voraus erwarten liess, isomorph mit schwefelsaurem Kali zu sein.

2) *Chromsaures Natron. Leichte Bereitungsweise desselben.*

Das vorher beschriebene Salz ist wasserfrei, wie zu erwarten war, da sowohl das chromsaure Kali als das chromsaure Ammoniumoxyd wasserfrei sind. Da aber das chromsaure Natron bei niederer Temperatur in Verbindung mit Wasser krystallisirt, so schien es von Interesse, das

Verhalten zwischen Lösungen von chromsaurem Kali und chromsaurem Natron in der Kälte zu untersuchen. Es wurde deshalb eine Lösung von doppelt-chromsaurem Kali mit kohlensaurem Natron gesättigt und die Lösung bei 0° verdunstet. Es bildeten sich schöne citrongelbe Krystalle, die in kalter trockner Luft verwitterten und bei 20—21° schmolzen. Sie enthielten keine Spur von Kali, sondern ergaben sich bei der Analyse als reines chromsaures Natron, $NaO, CrO_3 + 10HO$, dem Glaubersalze entsprechend.

	Gefund.	Berechn.
HO Mittel aus 2 Versuchen	52,62	52,32
NaO		18,14
CrO_3	29,92	29,53

Dieses Verhalten giebt ein leichtes Mittel an die Hand zur Darstellung von reinem chromsauren Natron.

3) *Ueber Kartoffel-Fuselöl. Vorkommen von Propylalkohol und Caprinsäure in demselben.*

Eine Partie Fuselöl, welches aus Magdeburg bezogen war, wurde wiederholter Destillation unterworfen, um den flüchtigen Theil desselben auf einen Gehalt von Butylalkohol nach der Methode von Wurtz (dies. Journ. LVII, p. 305) zu prüfen. Das Fuselöl begann bei 93° zu sieden, aber der Siedepunkt stieg rasch auf 131°. Wurtz fand, dass bei dem von ihm untersuchten Oele der Siedepunkt zwischen 108 und 118° sehr langsam stieg. Die ganze Menge des Oeles wurde, um sie von Aethylalkohol zu befreien, mit Wasser gewaschen, wobei auch ein Theil des etwa vorhandenen Propylalkohols (dies. Journ. LX, p. 205) aufgelöst werden musste. Das Volumen verminderte sich bedeutend. Der Rückstand wurde über Chlorcalcium entwässert und dann destillirt. Er kam bei 110° ins Sieden, aber der Siedepunkt stieg rasch auf 120°. Da jedoch Chlorcalcium in der Flüssigkeit aufgelöst war, so sind diese Thermometerangaben ohne Werth. Die Flüssigkeit wurde mehrmals destillirt. Der zwischen 108° und 118° übergehende Theil wurde in der Siedhitze 24 Stunden lang mit Aetzkali behandelt. Er besass ursprünglich einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, der durch die

Einwirkung des Kalis etwas modificirt wurde. Die auf's Neue destillirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure gemischt, die Mischung mit kohlensaurem Kali neutralisirt, eingetrocknet und mit siedendem absoluten Alkohol behandelt. Dieser zog ein Salz aus, welches sich beim Erkalten als voluminöse krystallinische Masse ausschied, die sich beim Trocknen auf eine sehr kleine Menge reducirte. Hier und da bemerkte man in derselben deutliche kleine Krystallnadeln. Beim Glühen des getrockneten Salzes gaben zwei Versuche 27,63 und 27,78 p. C. Kali, aus dem schwefelsauren Kali berechnet.

Amylschwefelsaures	Kali	enthält	22,88	p. C.	Kali.
Butylschwefelsaures	„	„	24,55	„	„
Propylschwefelsaures	„	„	26,68	„	„
Aethylschwefelsaures	„	„	28,74	„	„

Die Menge der erhaltenen Substanz war nicht hinreichend für weitere Prüfungen. Es scheint jedoch, dass vielmehr Propylalkohol als Butylalkohol in dem Fuselöl enthalten war.

Als die Rückstände von der Bereitung des Amylalkohols destillirt wurden, blieb in der Retorte, nachdem der Siedepunkt bis auf 400° gestiegen war, eine röthlichbraune Flüssigkeit, die sich leicht mit Schwefelsäure vermischen liess. Aus dieser Mischung schied Wasser eine theerartige Substanz ab, welche sich in verdünnter Kalilauge vollkommen löste und dabei den bekannten Geruch des Rautenöls (Caprinaldehyd) entwickelte. Hierdurch wurde das Vorhandensein von Caprinsäure wahrscheinlich gemacht. Rowney's Notiz über das Vorkommen von Caprinsäure im schottischen Korn-Fuselöle (d. Journ. LIV, pag. 211 und LVI, pag. 346) war mir, als ich diese Beobachtung machte, noch nicht bekannt. Nachdem ich dieselbe gelesen hatte, wendete ich Rowney's Methode zur Bereitung von caprinsaurem Baryt, nämlich Fällung der ammoniakalischen Lösung des Rückstandes durch Chlorbaryum und Umkrystallisiren des Salzes mit heissem Wasser, an. Das erhaltene Salz gab beim Glühen 31,64 p. C. Baryt. Die Berechnung fordert für caprinsauren Baryt: 31,90 p. C. Das Kartoffel-Fuselöl enthält demnach ebenfalls Caprinsäure.

4) Verbindung von Amylalkohol mit Chlorcalcium.

Beim Entwässern von Amylalkohol durch Chlorcalcium bemerkte ich, dass das Salz sich in beträchtlicher Menge in Amylalkohol auflöste. Der Amylalkohol, welcher einige Tage mit Chlorcalcium in Berührung gewesen war, wurde abgegossen und der Destillation unterworfen. Hierbei geschah es, dass sie bei der ersten Einwirkung der Wärme sich trübte, nachher aber wieder klar wurde, als sie den Siedepunkt erreichte. Die Destillation ging eine Zeit lang gut von Statten, bis die Lösung so concentrirt und so heiss geworden war, dass das Hydrat des Chlorcalcium sich zersetzte und Wasser überging. Durch fortgesetztes Erhitzen konnte alles Wasser abdestillirt werden, worauf in der Retorte eine gelbe syrupartige Flüssigkeit zurückblieb, die beim Erkalten durchsichtige Krystalle absetzte. Diese Krystalle zerflossen an der Luft unter Entwicklung eines starken Geruchs nach Amylalkohol. In Wasser lösten sie sich unter Entwicklung von Wärme rasch auf und Amylalkohol schied sich in beträchtlicher Menge ab. Bringt man frisch bereitetes wasserfreies Chlorcalcium in einem sorgfältig verschlossenen Gefässe mit reinem Amylalkohol zusammen, so erhält man nach einiger Zeit sehr grosse Krystalle. Das Chlorcalcium löst sich aber nur langsam selbst bei höherer Temperatur in Amylalkohol auf. Es wurde versucht, die Verbindung zu analysiren, aber ohne befriedigendes Resultat. Die anhängende honigdicke Lösung und die stark wasseranziehende Eigenschaft der Verbindung machten es unmöglich, dieselbe in einem für die Analyse geeigneten Zustande herzustellen. Unzweifelhaft ist dieselbe jedoch analog der Verbindung des Aethyl- und Methylalkohols mit Chlorcalcium zusammengesetzt.

LX.
Ueber den Caprylalkohol und seine Derivate.

Von

Jules Bouis.

(*Compt. rend. XXXVIII, 935.*)

Ich habe früher die Bildung und die hauptsächlichsten Eigenschaften des Caprylalkohols beschrieben, und mir damals vorbehalten, in einer Monographie des Ricinusöls vollständigere Mittheilungen über denselben zu geben. Da mir jedoch besondere Umstände nicht gestatteten, diese umfangreiche Arbeit zu vollenden, führe ich gegenwärtig nur das an, was sich auf den Caprylalkohol bezieht, um über die Zusammensetzung desselben vollständigen Aufschluss zu ertheilen. Denn diese ist von Einigen, welche meine Arbeiten widerholt und unreine Produkte erhalten haben, falsch angegeben worden.

Der Caprylalkohol, $C_{16}H_{18}O_2$, ist eine durchsichtige, farblose, ölartige Flüssigkeit, welche, wie die ätherischen Oele, auf Papier Flecken hervorbringt, unlöslich in Wasser ist, dagegen löslich in gewöhnlichem Alkohol, Holzgeist, Aether, Essigsäure; er löst Fette, Harze, Schwefel, Phosphor und Jod sehr leicht auf; brennt mit schöner weisser Flamme und ist ohne Einfluss auf polarisirtes Licht. Seine Dichte ist bei 17^0 0,823; er siedet unter einem Druck von 760 Mm. bei 179^0.

Schwefelsäure verwandelt ihn in Caprylschwefelsäure, welche sich mit Basen verbinden kann, oder in einen flüssigen, mit ölbildendem Gase, Amylen etc. isomeren Kohlenwasserstoff. Letzterer kann auch mittelst geschmolzenen Zinkchlorürs erhalten werden.

Kalium und Natrium reagiren auf den Caprylalkohol und liefern Verbindungen, in welchen ein Theil des Wasserstoffs durch Metall ersetzt ist. Chlorcalcium geht mit ihm eine deutlich krystallisirende Verbindung ein, welche

in der Kälte löslicher ist, als in der Wärme, und von Wasser zersetzt wird.

In Folgendem werde ich die Darstellung und Reinigung des Caprylalkohols genau beschreiben und zugleich angeben, welche Produkte sich während der Operation bilden.

Das Ricinusöl giebt bei der Behandlung mit Kali immer ein Viertheil seines Gewichts Fettsäure und ein Viertheil seines Volumens vollkommen farblosen Alkohol; das Uebrige ist ein Gemisch einer flüssigen Fettsäure, ähnlich der Oelsäure, und einer festen von der Zusammensetzung der Aethalsäure.

Der durch wiederholtes Destilliren über Kalistücken gereinigte Alkohol destillirt vollständig ohne sich zu färben und ohne seinen Siedepunkt zu ändern.

Die zahlreichen Analysen, welche ich mit den aus amerikanischen, französischen und deutschen Oelen erhaltenen Produkten ausgeführt habe, stimmen mit der Formel

$$C_{16}H_{18}O_2 = 4 \text{ Vol.}$$

Auch wurde diese Formel durch mehrfache Bestimmungen der Dampfdichte bestätigt. Gleiche Resultate gab der bei Behandlung der reinen Ricinolsäure mit Kali gebildete Alkohol.

Um über die Zusammensetzung des Caprylalkohols Aufschluss zu geben, führe ich die Eigenschaften und die Darstellung der hauptsächlichsten Derivate an.

Das *Caprylen*, $C_{16}H_{16}$, ist eine farblose, das Licht brechende Flüssigkeit von ziemlich starkem Geruch; sie löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether, und brennt mit sehr leuchtender Flamme; ihre Dichte ist bei 17° 0,723, sie siedet ohne sich zu zersetzen bei 125° unter einem Druck von 760 Mm. Die berechnete Dampfdichte ist 3,86 = 4 Vol. Das Mittel aus mehreren Versuchen gab 3,86.

Dieser Kohlenstoff wurde durch Destillation entweder über Schwefelsäure oder über geschmolzenem Chlorzink erhalten. Bei Einwirkung gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure bildet sich, je nach der Dauer des Contakts, Caprylschwefelsäure, $2SO_3, C_{16}H_{17}O, HO$, oder ein Gemisch

von Caprylen und schwefelsaurem Aethyloxyd, oder endlich ein mit Caprylen isomerer Kohlenwasserstoff, der jedoch andere Eigenschaften besitzt. Seine Dichte ist 0,814; er siedet bei 250° und sein Siedepunkt erhöht sich schnell, sein Geruch wird dann unerträglich und erinnert an Schweiss.

Die Caprylschwefelsäure ist flüssig, farblos, syrupartig, in Wasser und Alkohol leicht löslich; beim Erhitzen schwärzt sie sich und zersetzt sich. Wird die Lösung zum Kochen erhitzt, so bildet sie wieder Caprylalkohol. Man erhält sie auch, indem man caprylschwefelsauren Baryt durch Schwefelsäure oder das entsprechende Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Flüssigkeit in der Leere zur Trockne verdampft.

Das Barytsalz ist weiss, perlmutterglänzend und fettig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aus welchem es sich bisweilen in nadelförmigen Krystallen abscheidet. Es zersetzt sich bei 100° oder wenn es zu lange im luftleeren Raum aufbewahrt wird. Zwischen Papier gepresst gab es bei der Analyse Zahlen, welche vollkommen mit der Formel $2SO_3, C_{16}H_{17}O, BaO + 3HO$ übereinstimmen.

Das Salz ist überaus bitter und hat einen sehr süssen Nachgeschmack. Es dient zur Bereitung der übrigen caprylschwefelsauren Salze, unter welchen ich nur das Kalisalz erwähne; dieses ist weiss, perlmutterglänzend, an der Luft unveränderlich, in Wasser und Alkohol löslich; in der Wärme fängt es an zu schmelzen und brennt, ohne zu verkohlen, mit leuchtender Flamme. Man erhält es durch doppelte Zersetzung aus dem Barytsalz oder direct durch Sättigen der Säure mittelst kohlensaurem Kali, unter Beobachtung der früher angegebenen Vorsichtsmassregeln. Es zersetzt sich über 100°. Seine Zusammensetzung ist

$$2SO_3, C_{16}H_{17}O, KO, HO.$$

Die Rechnung verlangt:

SO_3, KO	33,9
C	37,3
H	6,9

Die Analyse gab bei zwei verschiedenen Produkten:

SO_3KO	34,1	33,9
C	37,1	37,17
H	6,92	6,93

Von den verschiedenen Aethern, welche man mittelst des Caprylalkohols und Säuren erhalten kann, hebe ich nur den essigsauren, chlorwasserstoffsauren und jodwasserstoffsauren hervor.

Der essigsaure Aether, $C_{16}H_{17}O, C_4H_3O_3$, ist eine Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch, löst sich nicht in Wasser und siedet bei 190°. Man kann ihn leicht aus Caprylalkohol und Essigsäure mit einem Strom von Chlorwasserstoffsäure, oder besser durch essigsaures Natron und Schwefelsäure erhalten.

Der chlorwasserstoffsaure Aether, $C_{16}H_{17}Cl$, ist flüssig, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; die Lösung fällt Silbersalze nicht; er brennt mit russender, an den Rändern grün gefärbter Flamme, und besitzt einen sehr deutlichen Orangengeruch. Sein Siedepunkt liegt ziemlich unveränderlich bei 175°. Er wird direct mittelst Salzsäure und Alkohol oder mittelst Phosphorchlorid dargestellt.

Der jodwasserstoffsaure Aether, $C_{16}H_{17}J$, hat mit dem vorhergehenden viel Aehnlichkeit. Bei Darstellung desselben habe ich mehrere Erscheinungen beobachtet, die ich später beschreiben werde. Auch erhielt ich eine grosse Menge rothen Phosphor, und werde ein Mittel, ihn leicht zu gewinnen, angeben.

Lässt man Natrium auf den chlorwasserstoffsauren Aether wirken, so entfernt man alles Chlor und es bildet sich Capryl $\left\{\begin{matrix} C_{16}H_{17} \\ C_{16}H_{17} \end{matrix}\right\}$ oder Caprylen, $C_{16}H_{16}$, je nachdem man in der Kälte oder in der Hitze operirt. In der Kälte bedeckt sich das Natrium mit einer weissen Schicht von Chlornatrium, die sich beim Schütteln ablöst und durch eine neue ersetzt wird, bis die Substanz kein Chlor mehr enthält.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechn.
C = 85,04 H = 14,99	C_{16} = 84,95
	H_{17} = 15,04

Lässt man das Natrium in der Kälte so lange reagiren, s es noch angegriffen zu werden scheint, so erhält man ne Flüssigkeit, welche den Geruch und die Dichte des prylen besitzt; sie siedet wie dieses bei 124°; ihre Zummensetzung ist $C_{16}H_{16} = 4$ Vol.

Die Analyse gab:

$$C = 85{,}59 \qquad C_{16} = 85{,}71$$
$$H = 14{,}40 \qquad H_{16} = 14{,}29$$

Die Dampfdichte wurde 3,80 = 4 Vol. gefunden, die echnung verlangt 3,86.

Die Entstehung dieser Kohlenwasserstoffe ist von sehr teressanten Erscheinungen begleitet, und ist mit der ildung anderer Substanzen, auf welche ich später zurückommen werde, eng verbunden.

LXI.
Ueber die Farbstoffe der Blumen.

Von

E. Fremy und **Cloëz.**

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. tom. XXV, p. 249.)

Unsere Kenntniss über die färbenden Substanzen der lumen ist noch sehr unvollkommen, und es ist nicht zu ugnen, dass die Untersuchung derselben mit grossen hwierigkeiten verbunden ist; sie sind nicht krystallirbar, verändern sich oft unter dem Einflusse der zur olirung derselben angewendeten Reagentien, und die umen, welche die lebhaftesten Farben besitzen, verdanken ese oft nur äusserst geringen Mengen der färbenden bstanz.

Verschiedene Ansichten sind über die Natur der die umen färbenden Stoffe ausgesprochen worden. Einige hmen an, alle Farben der Blumen rühren nur von zwei benden Principien her, nämlich einem blauen, dem

Cyanin, und einem gelben, dem Xanthin. Nach Anderen soll eine Beziehung zwischen dem grünen Farbstoff der Blätter, dem Chlorophyll, und den die Blumen färbenden Substanzen bestehen. Sie stützen sich im Allgemeinen auf Betrachtungen, welche aus den Resultaten der Elementaranalyse dieser verschiedenen Principien abgeleitet sind. Nun ist aber das Chlorophyll niemals in reinem Zustande erhalten worden, es enthält wahrscheinlich schwankende Mengen fetter und eiweissartiger Substanzen, und ausserdem waren die färbenden Stoffe der Blumen noch fast unbekannt; es war daher unmöglich, aus der nothwendig unsicheren Zusammensetzung der unreinen näheren Bestandtheile weitere Schlüsse abzuleiten.

Eine Zeit lang schrieb man die blaue Farbe der Blumen der Anwesenheit von Indigo zu; allein Chevreul hat sicher nachgewiesen, dass Säuren den blauen Farbstoff der Blumen immer röthen, während die Farbe des Indigo selbst durch die stärksten Säuren nicht verändert wird.

Man sieht also, dass die Farbstoffe der Blumen einer genauern Untersuchung bedürfen; und zwar schien es uns nöthig, nicht sogleich zur Elementaranalyse Zuflucht zu nehmen, sondern vor allen Dingen die Methoden sorgfältig zu prüfen, mittelst deren man die Farbstoffe der Blumen ausziehen kann, und zu untersuchen, ob dieselben als besondere nähere Bestandtheile zu betrachten, oder ob sie alle auf einen und denselben Körper zurückzuführen sind, auf welchen die Pflanzensäfte verschiedenen Einfluss üben. In Folgendem theilen wir die Resultate unserer ersten Untersuchungen mit.

Blauer Farbstoff der Blumen (Cyanin).

Wir geben dem blauen Farbstoff der Blumen den Namen Cyanin. Um ihn zu isoliren, behandeln wir die Blumenblätter von Kornblumen, Veilchen oder Iris mit kochendem Alkohol; die Blume wird sogleich entfärbt und die Flüssigkeit nimmt eine schöne blaue Farbe an.

Lässt man den blauen Farbstoff einige Zeit mit dem Alkohol in Berührung, so verschwindet die Farbe der Flüssigkeit allmählich und ist bald in Braungelb verwandelt.

Der Farbstoff hat in diesem Falle durch die fortgesetzte Einwirkung des Alkohols eine wirkliche Reduction erlitten, doch kann er, vorausgesetzt, dass er nicht zu lange mit Alkohol in Berührung war, seine ursprüngliche blaue Farbe wieder erlangen, wenn man den Alkohol an der Luft verdunstet.

Wird der bleibende Rückstand mit Wasser behandelt, so scheidet sich eine fettige, harzige Substanz ab; die wässrige Lösung, welche den Farbstoff enthält, wird mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt. Den Niederschlag, welcher schön grün gefärbt ist, kann man mit viel Wasser waschen und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzen; der Farbstoff bleibt in der wässrigen Lösung, welche man vorsichtig im Wasserbade verdampft; der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung endlich durch Aether gefällt, welcher das Cyanin in bläulichen Flocken abscheidet.

Das Cyanin ist unkrystallisirbar, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Säuren und saure Salze färben es sogleich roth, Alkalien grün. Es scheint sich wie eine Säure zu verhalten, wenigstens geht es mit Kalk, Baryt, Strontian, Bleioxyd etc. grüne Verbindungen ein, welche in Wasser unlöslich sind.

Reducirende Körper, wie schweflige Säure, phosphorige Säure, Alkohol, entfärben es; unter dem Einflusse von Sauerstoff erlangt es seine Farbe wieder.

Noch haben wir zu erwähnen, dass Moroz kürzlich aus den Kornblumen eine schöne blaue Substanz durch Alkohol ausgezogen hat.

Rother Farbstoff.

Denselben haben wir aus gewissen Dahlias, Rosen, Päonien etc. auf die für die Gewinnung des Cyanins angegebene Weise mittelst Alkohol ausgezogen; er wurde durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt, und mit absolutem Alkohol und Aether gereinigt. Bei genauerer Untersuchung ergab sich, dass diese rothfärbende Substanz mit der blauen identisch ist, oder wenigstens aus einer Modification derselben hervorgeht. Sie findet sich in der rothen Mo-

dification, wenn die vegetabilischen Säfte, mit welchen sie in Berührung kommt, sauer reagiren. Wir haben diese saure Reaction in den Säften aller rothen oder rosa Blumen nachgewiesen, während die Säfte der blauen Blumen immer neutral sind.

Wir haben die meisten der im Pariser Museum gezogenen rothen oder rosa Blumen mit Alkalien behandelt und gefunden, dass sie erst blau, dann schön grün gefärbt werden.

Nicht selten nehmen rosa Blumen, wie die Malven und besonders der *Hibiscus syriacus*, beim Verwelken eine blaue und dann grüne Farbe an; diese Umwandlung rührt, wie wir uns überzeugt haben, von der Zersetzung einer stickstoffhaltigen organischen Substanz her, die sich in den Blumenblättern in grosser Menge findet; das sich bildende Ammoniak färbt diese blau oder grün; Säuren geben ihnen ihre rosa Farbe wieder.

Diese Farbenveränderung der rosa Blätter beobachtet man auch bei einer sehr schnellen Austrocknung derselben, z. B. in der Leere. In diesem Falle lässt sich schwer annehmen, dass die Zersetzung einer stickstoffhaltigen Substanz hinreichend vorgeschritten sei, um Ammoniak zu bilden; doch ist erstlich zu bemerken, dass jetzt die Färbung ins Violette spielt, und nie vollkommen grün wird, und zweitens entwickelt sich immer zugleich Kohlensäure, die wir durch einen directen Versuch nachgewiesen haben. Demnach scheint die Kohlensäure die rothe Färbung der Blumen zu bedingen, und indem sie entweicht, nehmen die Blumenblätter die blaue Farbe an, welche die Blumen mit neutralen Säften charakterisirt.

Wir glauben daher mit Bestimmtheit annehmen zu dürfen, dass die rosa, violett oder blau gefärbten Blumen ihre Färbung derselben Substanz verdanken, welche nur verschiedenen Einflüssen der Säfte unterworfen ist.

Die scharlachrothen Blumen enthalten ebenfalls durch eine Säure geröthetes Cyanin; allein in ihnen ist dasselbe mit gelben Substanzen vermischt, welche sogleich beschrieben werden sollen.

Gelbe Farbstoffe.

Die einfachsten Versuche zeigen, dass zwischen den gelben und den eben beschriebenen Farbstoffen durchaus keine Analogie stattfindet. Die Reagentien können den gelben Substanzen, welche man aus den Blumen auszieht, in keinem Falle die blauen, rothen oder grünen Farben ertheilen, die man so leicht mittelst des Cyanins erhält.

Bei Untersuchung der verschiedenen gelben Blumen fanden wir, dass ihre Farbe von zwei Substanzen herrührt, welche sich durch ihre Eigenschaften von einander unterscheiden, und, wie es scheint, nicht auf dasselbe Princip zurückgeführt werden können. Die eine ist in Wasser völlig unlöslich, wir nennen sie *Xanthin*. Die andere ist leicht löslich; wir nennen sie *Xanthein*.

Gelber, in Wasser unlöslicher Farbstoff (Xanthin).

Wir haben denselben aus mehreren gelben Blumen, insbesondere aber aus der grossen Sonnenblume (*Helianthus annuus*) gewonnen.

Kochender absoluter Alkohol zieht ihn aus den Blumen aus und setzt ihn beim Erkalten fast vollkommen wieder ab; doch ist der so erhaltene gelbe Niederschlag nicht reines Xanthin, sondern enthält noch ziemlich viel Oel. Dasselbe entfernten wir durch Verseifung. Wir erhitzten nämlich den Niederschlag mit einer geringen Menge Alkali, um den fetten Körper, welcher mit dem Xanthin gemischt ist und sogar einen Theil desselben gelöst enthält, zu verseifen. Da der Farbstoff in dem Seifenwasser löslich ist, lösten wir die Masse nicht in Wasser, sondern zersetzen sie durch eine Säure, welche die bei der Verseifung gebildeten fetten Säuren und das Xanthin abscheidet. Der Niederschlag wurde mit kaltem Alkohol behandelt, welcher die fetten Säuren löst und das Xanthin zurücklässt. Letzterer ist schön gelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, welche er goldgelb färbt.

Er scheint unkrystallisirbar zu sein und besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Harze.

Das Xanthin ist es, welches in variirenden Verhältnissen mit Cyanin vermischt, und durch die Pflanzensäfte verschieden modificirt, die Blumen orange, scharlachroth und roth färbt.

Gelber, in Wasser löslicher Farbstoff (Xantheïn).

Wenn man die Substanz isolirt, welche gewisse Dahlias gelb färbt, so erkennt man sogleich, dass sie mit dem Xanthin keine Analogie besitzt, da sie in Wasser sehr löslich ist; wir nennen sie, wie schon gesagt, Xantheïn.

Um das Xantheïn zu erhalten, behandeln wir die Blumenblätter der gelben Dahlias mit Alkohol, durch welchen es zugleich mit fetten und harzigen Körpern aufgelöst wird. Die Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei die fetten Körper und Harze ungelöst bleiben. Die Lösung wird abermals eingedampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol übergossen. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, der gelbe Niederschlag sogleich mit Schwefelsäure zersetzt; das Xantheïn bleibt in Lösung und wird endlich durch Alkohol gereinigt.

Das Xantheïn löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, krystallisirt aber aus keinem der Lösungsmittel. Alkalien färben es sehr stark braun. Sein Färbvermögen ist bedeutend, und es bringt auf verschiedenen Zeugen lebhafte gelbe Töne hervor.

Säuren bringen die durch Alkalien hervorgebrachte braune Färbung zum Verschwinden. Das Xantheïn verbindet sich mit den meisten Metalloxyden und giebt mit diesen gelbe oder braune unlösliche Lacke.

Soviel über die Eigenschaften der Farbstoffe aus den Blumen. Unsere Versuche beweisen, dass die gelben von den rosa oder blau färbenden sehr verschieden sind, was übrigens mit allen früheren Beobachtungen übereinstimmt. Die blauen Blumen können roth und selbst weiss werden, wenn ihre Farbe vollkommen zerstört wird, allein

sie verwandeln sich nie in gelbe, und umgekehrt wird eine gelbe Blume niemals blau. Nicht selten sieht man eine orangefarbene Blume roth werden; dies geschieht, wenn das Xanthin zerstört und dadurch das durch die Pflanzensäfte roth gefärbte Cyanin vorherrschend wird.

Wir haben somit in den Pflanzen die Existenz dreier färbender Principien nachgewiesen, nämlich des Cyanins (blau oder roth), des Xanthins (gelb, in Wasser unlöslich), und des Xantheïns (gelb, in Wasser löslich).

Diese drei Substanzen können in reinem Zustande und sehr oft durch ihr Gemisch die Farben hervorbringen, die man an den meisten Blumen wahrnimmt; doch sind unsere Untersuchungen erst seit zu kurzer Zeit begonnen, um behaupten zu können, dass die drei angeführten Substanzen die einzigen Farbstoffe der Blumen seien.

Wir werden in einer spätern Abhandlung auf diese Frage zurückkommen, in welcher wir zugleich die elementare Zusammensetzung der erwähnten Farbstoffe angeben werden.

LXII.

Ueber die Identität des Peucedanins mit dem Imperatorin.

Von

Professor Dr. **Rud. Wagner**
in Nürnberg.

Das *Peucedanin* wurde von Schlatter entdeckt*) und von Erdmann analysirt**). Bothe bestätigte die von Erdmann aufgestellte Formel:

$$C_{24}H_{12}O_6$$

und stellte einige Zersetzungsprodukte und Verbindungen des Peucedanins dar***).

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. V, p. 201.
**) Dies. Journ. XVI, 42.
***) ibid. XLVI, p. 371.

Das *Imperatorin* wurde von Osann entdeckt*), von Wackenroder untersucht**) und von Franz Döbereiner analysirt***). Letzterer Chemiker gab dem Imperatorin die Formel:

$$C_{24}H_{12}O_5.$$

Die grosse Aehnlichkeit der Formeln und Eigenschaften beider Körper bewog mich, dieselben einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen. Da das Peucedanin von Erdmann analysirt und die Analyse unter Erdmann's Leitung von Ferdinand Bothe wiederholt worden war, so konnte ich in Bezug auf diesen Körper das von E. und B. Mitgetheilte benutzen, ohne genöthigt zu sein, Peucedanin nochmals zu untersuchen. Die Formel ist durch übereinstimmende Versuche als festgestellt zu betrachten.

Nicht so war es mit dem Imperatorin, welches vor länger als dreizehn Jahren und nur ein Mal analysirt worden war. Eine Revision der Formel erschien bei der Aehnlichkeit des Imperatorin mit dem Peucedanin um so nothwendiger, als in der organischen Welt häufig Körper vorkommen, welche bei vollkommen gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften zeigen, nicht aber Verbindungen, die bei gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften, verschiedene Zusammensetzung haben.

Ehe ich die Resultate meiner Untersuchung des Peucedanins anführe, will ich durch eine vergleichende Zusammenstellung der von den Chemikern über beide Körper angeführten Eigenschaften die grosse Uebereinstimmung des Imperatorins mit dem Peucedanin zeigen.

Das *Imperatorin* ist vollkommen weiss, durchsichtig und krystallisirt in glänzenden rhombischen Prismen; es ist ohne Geruch; der Geschmack ist scharf und brennend pfefferartig (Wackenroder).

Das *Peucedanin* krystallisirt in stark glänzenden farblosen Prismen, die dem rhombischen System angehören

---

*) Buchner's Repertor. XXXIX, p. 26.

**) Archiv d. Pharmacie XXXVII, p. 341.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXVIII, p. 288.

Bothe); die weingeistige Lösung hat einen scharfen Geschmack. Das Peucedanin selbst ist ohne Geruch und Geschmack (Erdmann).

Diese scheinbare Differenz hinsichtlich des Geschmacks hat ihren Grund, wie ich später zeigen werde, darin, dass das von Herrn Wackenroder beschriebene Imperatorin noch kleine Mengen eines fest anhaftenden, äusserst scharf schmeckenden Harzes enthielt. Hr. Geh. Hofrath Wackenroder hatte die Güte, mir von dem vom Entdecker Osann im Jahre **1836** dargestellten, so wie eine kleine Menge desjenigen Imperatorins mitzutheilen, mit welchem er im Jahre **1831** seine Untersuchung ausgeführt hatte. Es gelang mir, auch dieses Imperatorin völlig geschmacklos zu erhalten (Wagner).

Das Imperatorin erweicht bei 65°, schmilzt bei 75° zu Kugeln, die schwerer als Wasser sind. Diese Oeltropfen sind noch flüssig bei 20° und erstarren erst nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse; bei stärkerem Erhitzen giebt das Imperatorin Dämpfe von sich, die Nase und Schlund reizen. Nach dem Schmelzen bleibt das Imperatorin noch einige Zeit lang flüssig und erstarrt erst nach dem Umrühren mit einem Platinlöffel zu einer Masse von Wachsconsistenz (Wackenroder).

Das Peucedanin schmilzt bei 75°; die geschmolzene Masse bräunt sich bei 130°, wobei ein geringes Sublimiren stattfindet (Bothe). Die geschmolzene Masse geht nur langsam wieder in den festen Zustand über. Zuerst bildet sich ein zäher Syrup, um den sich endlich eine wachsähnliche Masse bildet. Wird die gerinnende Masse umgerührt, so erstarrt das Ganze oft augenblicklich (Erdmann).

Das Imperatorin ist nicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Olivenöl und Terpenthinöl (Wackenroder).

Das Peucedanin löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen (Erdmann).

Durch Alkalien wird das Imperatorin gelöst und aus der Lösung durch Säuren gefällt (Wackenroder).

In Alkalien ist das Peucedanin löslich und wird aus der Lösung durch Säuren unverändert gefällt (Erdmann).

Mit Salpetersäure bildet sich aus dem Imperatorin eine Flüssigkeit, die nach Zusatz von Kali und Ammoniak goldgelb wird. Eben so erhält man durch Behandeln des Imperatorins mit salpetriger Salpetersäure eine Flüssigkeit, aus welcher Wasser einen krystallinischen Niederschlag bildet (Wackenroder).

Durch Behandeln des Peucedanins mit Salpetersäure erhält man *Oxypikrinsäure* (Styphninsäure) und einen krystallinischen Körper, das *Nitropeucedanin*, $C_{24}\left.\begin{matrix}H_{11}\\NO_4\end{matrix}\right\}O_6$ (Bothe).

Das Oel, welches als Mutterlauge von den Krystallen des Imperatorins zurückbleibt, wird an der Luft dickflüssig und nach und nach in eine krümliche Masse verwandelt (Wackenroder).

Bothe glaubt, dass das Peucedanin aus der Harzmasse entsteht und in dieselbe übergeht.

Um das Imperatorin analysiren zu können, stellte ich diesen Körper nach der von Wackenroder angegebenen Methode dar, nach welcher die Meisterwurzel (*Imperatoria Ostruthium*) mit Aether ausgezogen wird. Aus dem ätherischen Auszuge scheidet sich nach dem Verflüchtigen des Aethers unreines Imperatorin aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether und kaltem absoluten Alkohol, in welchem sich das fette Oel nur wenig zu lösen schien, erhielt ich das Imperatorin scheinbar rein; nichtsdestoweniger zeigte dasselbe noch einen brennenden Geschmack. Ich kochte dasselbe mit dicker Kalkmilch, mit welcher sich die Substanz unter Gelbfärben gleichsam emulsionirte und sich nach dem Erkalten als käseartige Kalkverbindung ausschied. Letztere wurde durch Essigsäure zersetzt und das in braunen Flocken ausgeschiedene Imperatorin durch Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol gereinigt. Es war in diesem Zustande völlig geschmacklos.

Eine grosse Ausbeute an Imperatorin erhielt ich nach folgender Darstellungsart: 1 Kilogrm. lufttrockne, fein zerschnittene Meisterwurzel wird in einen Verdrängungsapparat gebracht und mit 3 Litern Weingeist von etwa 75 p. C. bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt. Durch die

ausgezogene Wurzel lässt man noch 1 Liter Weingeist und zur vollständigen Verdrängung des Weingeistes 1 Liter Wasser laufen. Die Auszüge werden vereinigt und im Wasserbade oder in einem Destillationsapparat am besten bei etwa 60° (d. h. bei einer Temperatur, die unterhalb des Schmelzpunktes des Imperatorins liegt) verdampft, bis ungefähr 1 Liter Flüssigkeit zurückgeblieben ist. Die Flüssigkeit trennt sich beim ruhigen Stehen in zwei Schichten, eine grössere, hellbraune *untere* und *wässrige*, süss und aromatisch schmeckende, und in eine *obere harzähnliche* braun gefärbte. Letztere wird von der wässrigen Schicht getrennt und in einer Porzellanschale ausgebreitet hingestellt. Nach einigen Tagen ist sie in eine körnig-krystallinische Masse verwandelt, die zwischen Fliesspapier gepresst wird, um das fette Oel zu entfernen, das mit Leinöl die grösste Aehnlichkeit hat, sich mit Kali gelb färbt und dabei den charakteristischen Geruch nach Leinölsäure entwickelt. Die erhaltene körnige Masse wird durch Behandeln mit Kalkmilch und durch Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol gereinigt.

Ich halte die angegebene Methode der Darstellung für vortheilhafter, als die früher befolgte, wobei Aether zur Extraction der Wurzel benutzt wird, weil nach meiner Methode sich nur wenig fettes Oel löst, welches, da es ein gutes Lösungsmittel für Imperatorin ist, Verlust herbeiführt.

Dieselbe Methode ist auch von mir vortheilhaft zur Darstellung des Peucedanins aus *Peucedanum officinale* angewendet worden; sie ist deshalb der früher angewendeten vorzuziehen, weil durch den siedenden Alkohol ein Theil des krystallisirten Peucedanins in amorphes übergeht und als klebrige, schwierig erstarrende Masse die Krystallisation und Reinigung des Peucedanins verhindert.

In der wässrigen Flüssigkeit ist ausser einer grossen Menge Krümelzucker eine kleine Menge eines stickstoffhaltigen Körpers enthalten, der beim Erhitzen mit Kali einen coniinähnlichen Geruch entwickelt.

Die mir durch die Güte des Herrn Geheimen Hofrath Wackenroder mitgetheilten Imperatorinkrystalle lieferten auf gleiche Weise behandelt, wie oben angegeben worden

ist, geschmacklose Imperatorinkrystalle, die auf keine Weise von dem Peucedanin zu unterscheiden waren.

Die mir von Herrn Wackenroder mitgetheilte Bemerkung, dass es wahrscheinlich sei, dass nur aus alter Imperatoriawurzel Imperatorin dargestellt werden könne, habe ich vollständig bestätigt gefunden. Als ich vor nahezu vier Jahren Versuche zur Darstellung des Imperatorins machte und hierzu eine kräftig riechende frische Wurzel anwendete, erhielt ich stets nur klebrige Massen ohne Spuren von Krystallisation. Erst seitdem ich alte Wurzeln anwende, ist es mir gelungen, krystallisirtes Imperatorin zu erhalten. Dieser Umstand spricht dafür, dass das in den frischen Wurzeln in reichlicher Menge enthaltene ätherische und fette Oel bei der Bildung des krystallisirten Imperatorin mitwirkt*).

Die Elementaranalyse des bei 60° getrockneten Imperatorin gab folgende Resultate:

---

*) Es ist zu bedauern, dass sich die Untersuchung des ätherischen Oeles der Imperatoriawurzel noch nicht auf den sauerstoffhaltigen Theil erstreckt hat. Hirzel (dies. Journ. XLVI, pag. 293) beschäftigte sich zwar mit dem Imperatoriaöl, begnügte sich aber damit, den Kohlenwasserstoff zu untersuchen, und übersah es, die Oxydationsprodukte des sauerstoffhaltigen Antheiles des Oeles zu studiren. Mit einer geringen Menge Oel, die zu meiner Verfügung stand, stellte ich folgende Versuche an: Einige Tropfen des Oeles, mit Wasser, salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak erhitzt, schieden sogleich das Silber als Metallspiegel an den Wänden des Glases ab; erhitzt man das Oel mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, oder besser mit Platinchlorid, so giebt sich sogleich der charakteristische Geruch der Angelicasäure zu erkennen. Es ist demnach wahrscheinlich, dass der sauerstoffhaltige Antheil des Imperatoriaöls das Aldehyd der Angelicasäure = $C_{10}H_8O_2$ ist, das von Gerhardt (dies. Journ. XLV, pag. 334) als ein Bestandtheil des Römisch-Kamillenöles aufgefunden worden ist. Dieser Umstand wäre in physiologischer Beziehung ein sehr interessanter, als er den Zusammenhang des ätherischen Oeles einer Pflanze mit einem vielleicht einer ganzen Pflanzenfamilie gemeinschaftlichen Stoffe, dem Imperatorin (Peucedanin), welches als Zersetzungsprodukt Angelicasäure liefert, zeigen würde. Es ist nicht meine Absicht, auf diesen Gegenstand weiter einzugehen.

I. 0,441 Grm. gaben 1,132 Grm. CO_2 = 0,309 Grm. oder 70,06 p. C. Kohlenstoff.

0,246 Grm. HO = 0,027 Grm. oder 6,19 p. C. Wasserstoff.

II. 0,329 Grm. gaben 0,849 Grm. CO_2 = 0,231 Grm. oder 70,21 p. C. Kohlenstoff.

0,189 Grm. HO = 0,021 Grm. oder 6,48 p. C. Wasserstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{24}H_{12}O_6$, welche erfordert:

24C	70,59
12H	5,89
6O	23,52
	100,00

Döbereiner fand als Mittel von drei Analysen:

C	73,818	nach dem älteren Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet.
H	6,150	
O	20,032	

Berechnet man den von Döbereiner gefundenen Kohlenstoffgehalt nach (C = 6), so wird der Kohlenstoff allerdings niedriger, aber immer noch fast 2 p. C. höher, als der bei meinen Analysen gefundene. Ich vermuthe, dass dem von Döbereiner analysirten Imperatorin noch fettes Oel anhing, welches wohl als kohlenstoffreiche Substanz den Kohlenstoffgehalt des analysirten Produktes erhöhen konnte.

Eine zweite Abhandlung wird die Constitution des Peucedanins betreffen. Vor der Hand nur die Bemerkung, dass das Peucedanin beim Behandeln mit weingeistiger Kalilösung in Angelicasäure und Oreoselin zerfällt:

$$\underbrace{C_{24}H_{12}O_6}_{\text{Peucedanin.}} + KO, HO = \underbrace{C_{10}H_7KO_4}_{\text{Angelicasaures Kali.}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Oreoselin.}}$$

Es hat deshalb das Peucedanin grosse Aehnlichkeit mit dem Athamantin. In Folge der Kenntniss der Spaltungsprodukte des Peucedanins ist die Möglichkeit gegeben, diesen Körper durch Synthese darzustellen. Man würde zu diesem Zwecke *Angelylchlorür* durch Behandeln von Angelicasäure mit Phosphorsuperchlorid (PCl_5), oder

durch Einwirkenlassen von Phosphoroxychlorür (PO_2Cl_3) auf angelicasaures Kali darstellen, und mit diesem Chlorür Oreoselin behandeln:

$$\underbrace{C_{10}H_7O_2Cl}_{\text{Angelylchlorür.}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Oreoselin.}} = HCl + \underbrace{C_{24}H_{12}O_6}_{\text{Peucedanin.}}$$

LXIII.
Ueber das Aesculin und Aesculetin.

Bei der Untersuchung der Rinde des Seidelbastes (*Dophne Mezereum*) stiess C. Zwenger (Ann. d. Chem. und Pharm. XC, 63) unter Umständen auf ein Zersetzungsprodukt aus dem alkoholischen Extract, welches wie Aesculin die Eigenschaft des Schillerns hatte, nebenbei durch Erwärmen den angenehmen Geruch wie Weichselrinde (*Prunus Mahaleb*) aushauchte. Der Verf. wandte sich wegen der Aehnlichkeit mit Schillerstoff zunächst zum Aesculin, stellte dies nach Trommsdorff aus Rosskastanienrinde dar und untersuchte es in seinem Verhalten zu Säuren. Dabei fand er, wie Rochleder und Schwarz, jedoch unabhängig von diesen, und ohne deren Resultate zu kennen, dass durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure das Aesculin in Zucker und Aesculetin zerfällt.

Die Eigenschaften des Aesculins und Aesculetins sind von Zw. genau beschrieben und stimmen im Allgemeinen sehr gut mit den von Rochleder und Schwarz angegebenen (s. dies. Journ. LIX, p. 193). Wir fügen nur das noch hinzu, was die beiden letztern Forscher nicht anführen.

Das Aesculin reagirt schwach sauer, schmilzt bei 160° C. unter Wasserverlust zu einer durchsichtigen farblosen Masse, die amorph erstarrt und mit Wasser übergossen sich wieder in das krystallinische Aesculin verwandelt. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, wird es krystallinisch, zersetzt sich aber dabei, indem Aesculetin sublimirt in Gestalt gelber

ystalle. Das Kupferoxyd in Salzen wird durch Aesculin
d Kalilauge zu Oxydul reducirt. Die Analyse des Aes-
lins ergab folgende Resultate:

Bei 100° getrocknet.					Rochleder u. Schwarz.
C	49,42	49,44	49,49	entspricht	51,90
H	5,11	5,04	5,22	$C_{76}H_{46}O_{52}$	5,23
O	45,47	45,52	45,29		42,87

Geschmolzen.		
C	51,98	
H	4,63	entspricht $C_{76}H_{41}O_{47}$
O	43,39	

Das *Aesculetin* stellte Zw. dar, indem er Aesculin mit
emlich concentrirter Salzsäure einige Zeit kochte, die er-
ltenen Krystalle mit Wasser auswusch, in warmem Wein-
ist löste und mit essigsaurem Blei fällte. Die gelbe ge-
inöse Bleiverbindung, in kochendem Wasser mit Schwe-
wasserstoff behandelt, giebt eine Lösung, aus welcher
im Erkalten das Aesculetin fast vollkommen sich aus-
neidet. Durch Umkrystallisiren erhält man es völlig
n, wenn nicht bei der Darstellung die Einwirkung der
lzsäure zu weit getrieben ist, sonst liefert der Zucker
aune Zersetzungsprodukte, die dem Aesculetin hartnäckig
hängen. Darum ist auch Salzsäure besser geeignet zur
rstellung, als Schwefelsäure.

Zu den schon von Rochl. und Schw. angeführten
genschaften sind von Zw. noch folgende zugefügt. Bei
0° C. verliert das Aesculetin Wasser und färbt sich gelb-
h, eben so unter der Luftpumpe über Schwefelsäure. Es
sitzt einen bittern, etwas kratzenden Geschmack und
igt in wässriger Lösung denselben Dichroismus, wie
esculin, selbst wenn es vollkommen frei von letzterem
, und zwar stärker, wenn kohlensaures Ammoniak in
ringer Menge und verdünnt zugesetzt wird; Säure ver-
chtet den Dichroismus sogleich. Bei 270° C. schmilzt
s Aesculetin noch nicht, auf einem Uhrglas geschmolzen
rd es gelblich oder bräunlich und verflüchtigt sich theil-
eis, bei trockner Destillation wird es grösstentheils zer-
ört. Salpetersaures Silberoxyd wird in der Kälte langsam,
der Wärme schnell reducirt; Kupferoxyd in Kali gelöst

verwandelt sich durch Aesc. beim Kochen in Oxydul. Die grüne Farbe, welche Eisenoxydsalze mit Aesc. erzeugen, verschwindet beim Zusatz von Säuren; Eisenoxydulsalze, frei von Eisenoxyd, färben sich durch Aesc. nicht grün. Salpetersäure verwandelt Aesculetin in Oxalsäure, concentrirte Schwefelsäure zerstört es in der Wärme, aus concentrirtester Salzsäure krystallisirt es unverändert in schönen grossen Nadeln heraus. Die gelbe Bleiverbindung hat eine constante Zusammensetzung, sowohl aus alkoholischen Lösungen als auch aus wässrigen dargestellt.

Das Aesculetin besteht bei 100° getrocknet in 100 Th. aus (genau übereinstimmend mit Rochl. und Schw.):

C	60,65	60,76
H	3,53	3,44
O	35,82	35,80

entsprechend $C_{64}H_{22}O_{28}$.

Bei 100° C. verliert es 5 Atome Wasser, also besteht das lufttrockne Aesc. aus $C_{64}H_{22}O_{28} + 5\dot{H}$.

Das Bleisalz lieferte folgende Resultate in 100 Th.:

C	28,41	28,36		
H	1,18	1,26		
O	12,75	12,96		
$\dot{Pb}$	58,66	57,42	57,40	57,65

entsprechend $\dot{Pb}_7 + C_{64}H_{15}O_{21}$.

Dass R. und S. bei der Darstellung des Bleisalzes aus wässrigen Lösungen keine constante Verbindung bekamen, muss nach Zw. auf einem Irrthum bei der Analyse beruhen.

Der Process, welcher bei der Zersetzung des Aesculins durch Säuren vor sich geht, ist daher folgender:

$$\underbrace{C_{64}H_{27}O_{33}}_{\text{wasserfreies Aesculetin.}} + \underbrace{C_{12}H_{14}O_{14}}_{\text{Traubenzucker.}} = \underbrace{C_{76}H_{41}O_{47}}_{\text{geschmolzenes Aesculin.}}$$

LXIV.

Valeraldin, eine schwefelhaltige Basis aus dem Valeralammoniak.

Das Valeralammoniak, welches zu nachstehenden Untersuchungen verwendet wurde, erhielt Beissenhirtz (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 109) als Nebenprodukt bei der Darstellung der Valeriansäure aus Fuselöl, chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Das mit kohlensaurem Natron neutralisirte Destillat lieferte bei der Destillation ein Produkt, welches mit Ammoniak sogleich Krystalle lieferte. Dagegen gab das Destillationsprodukt aus valeriansaurem Baryt mit Ammoniak keine Krystalle. (Strecker's Angabe in seinem Lehrb. d. organ. Chemie, pag. 95, ist also zu berichtigen.) Es folgt also daraus, dass es wahrscheinlich eine Reihe den eigentlichen Aldehyden isomerer Verbindungen giebt, die sich bei der trocknen Destillation der Kalk- oder Barytsalze der entsprechenden Säuren bilden, und welche nicht mit Ammoniak krystallisirbare Verbindungen eingehen. So gelang es B. auch nicht, aus dem Destillationsprodukt des buttersauren Kalks eine Ammoniakverbindung darzustellen.

Setzt man zu in Wasser vertheiltem Valeralammoniak etwas Ammoniak und leitet einen Strom Schwefelwasserstoff durch, so verschwinden die Krystalle allmählich und auf der Oberfläche sammelt sich ein dickflüssiges Oel von nicht starkem, unangenehmen Geruch, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist, alkalisch reagirt und beim Erhitzen unzersetzt sich zu verflüchtigen scheint. Dieses Oel ist eine Basis, das *Valeraldin*, von der Zusammensetzung $C_{30}H_{31}NS_4$ und hat sich auf folgende Art, dem Thialdin analog, gebildet: $3(C_{10}H_{10}O_2NH_3)+6HS = 2NH_4S+6\dot{H}+C_{30}H_{31}NS_4$.

Beim Uebergiessen mit Salzsäure erstarrt das Valeraldin zu einer Masse, die aus heissem Weingeist in weissen Nadeln krystallisirt und aus $C_{30}H_{31}NS_4+HCl$ be-

steht. Diese Verbindung wird aus wässriger Lösung durch salpetersaures Silberoxyd erst weiss (Chlorsilber), dann schwarz (Schwefelsilber), so dass aller Schwefel an Silber gebunden beim Erwärmen der Lösung sich ausscheidet.

Bei Gelegenheit der Destillation des buttersauren Kalks beobachtete der Verf., dass das Produkt aus einem Gemenge von Butyral mit dem isomeren Butyron bestand, indem der Siedepunkt von 95° C. (welches nach Chancel der Kochpunkt des Butyrals ist) schnell bis 144° stieg.

Mit ähnlichem Erfolg wie Beissenhirtz hat auch R. Parkinson (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 114) das Valeraldin dargestellt. Seine Methode der Gewinnung des Valerals war etwas abweichend von der Bz.'s und lieferte eine reichere Ausbeute. Der Verf. behandelte $3^1/_2$ Th. $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ in einer Retorte mit einem Gemisch aus 11 Th. Fuselöl und $16^1/_3$ Th. vorher mit einem gleichen Volum Wasser verdünnter englischer Schwefelsäure. Das Gemisch wurde allmählich auf das $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ gegossen und starke Erhitzung möglichst vermieden, bis die Operation sich ihrem Ende näherte.

Das Destillat bestand aus einer öligen und wässrigen Schicht, erstere wurde mit Kalilösung gewaschen und dann mit dem doppelten Volum einer völlig gesättigten Lösung von $\dot{Na}\ddot{S}_2$ vermischt. Die hierbei ausgeschiedenen Krystalle wurden abgepresst, in Wasser von 70—80° gelöst, die Lösung filtrirt und erkalten gelassen, wobei sie zu einer Krystallmasse perlglänzender Blättchen erstarrte. Diese, über Schwefelsäure getrocknet, bestanden aus $C_{10}H_{10}O_2 + \dot{Na}\ddot{S}_2 + 2\dot{H}$, sind schwer löslich in kaltem Wasser und fast unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Erhitzt man ihre wässrige Lösung auf 80°—90°, so zersetzt sie sich unter Freiwerden des Aldehyds. Ueber Schwefelsäure im Vacuo verwittern die Krystalle. Aus dieser Verbindung wird das Valeral am zweckmässigsten erhalten, wenn sie mit einer concentrirten Lösung von $\dot{K}\ddot{C}$ oder $\dot{Na}\ddot{C}$ destillirt

$C_{10}H_{10}O_2 + \dot{N}a\ddot{S}_2,\dot{N}a\ddot{C} = 2\dot{N}a\ddot{S},\ddot{C}$ und $C_{10}H_{10}O_2$) und das Destillat mittelst Chlorcalcium entwässert wird.

Das Valeral ist farblos, ölartig, leichter als Wasser, stark lichtbrechend, siedet bei 96° — 97° C., riecht angenehm aber erstickend, ist unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Aether. An der Luft absorbirt es Sauerstoff und wird zu Valeriansäure. Ueber seinen Siedepunkt erhitzt verwandelt es sich in eine zwischen 150°—200° siedende Flüssigkeit, die auch in der von dem schwefligsauren Natron-Valeral abgepressten Lösung vorkommt, und auch erhalten wird, wenn die trocknen Krystalle von $C_{10}H_{10}O_2 + \dot{N}a\ddot{S}$ mit $\dot{N}a\ddot{C}$ trocken erhitzt werden.

Das Valeral absorbirt unter starker Wärmeentwicklung Ammoniakgas und bildet einen Syrup, der nach mehreren Wochen zu feinen Prismen erstarrt, die unlöslich in Wasser sind, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether sich lösen. Die Krystalle in einer Ammoniakatmosphäre über Kalk getrocknet, bestehen aus $C_{10}H_{10}O_2 + NH_3$.

Die dem Thialdin entsprechende Verbindung, das Valeraldin, erhielt P. zwar, aber noch nicht in hinreichender Menge zur Analyse.

Die Einwirkung der Blausäure auf das Valeralammoniak hat Hoffnung gegeben, dass auch eine dem Alanin entsprechende Verbindung sich werde darstellen lassen.

LXV.

Ueber Williamson's Wasser-, Aether- und Säure-Theorie.

F. Wrightson (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, p. 36) hat mit Bezug auf Williamson's Theorie einige Versuche angestellt, welche derselben durchaus ungünstig sind. Bekanntlich betrachtet Williamson (s. dies. Journ. LV, 257) das Wasser bestehend aus 2 Atomen Wasserstoff,

die in der Art unabhängig von einander und jedes selbstständig mit 1 Atom Sauerstoff verbunden sind, dass eines oder auch beide Atome Wasserstoff durch andere Körper ersetzt werden können, z. B. durch Alkoholradikale, Metalle u. s. w., wobei natürlich eine Halbirung der Atomgewichte der ersetzenden Stoffe erforderlich ist. Darnach sind Wasser $= \left.\begin{matrix} h \\ h \end{matrix}\right\} O$, Alkohol $= \left.\begin{matrix} h \\ C_2h_5 \end{matrix}\right\} O$, Aether $= \left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ C_2h_5 \end{matrix}\right\} O$, Essigsäure $= \left.\begin{matrix} C_2h_3 O \\ h \end{matrix}\right\} O$, die von Williamson entdeckten Verbindungen verschiedener Aether $= \left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ C_5h_{11} \end{matrix}\right\} O$, $\left.\begin{matrix} C\,h_3 \\ C_2h_5 \end{matrix}\right\} O$ u. s. w. Um nun die Hypothese der Ersetzbarkeit zweier Atome Wasserstoff im Wasser zu prüfen, hat Wrightson versucht, durch Destillation eines Gemenges äquivalenter Quantitäten Cyanäthyls und Cyanamyls mit Kalilauge eine Säure darzustellen, welche analog der Essigsäure und dem Amyläthylat die Radicale des Aethyls und Amyls mit 3 At. Sauerstoff verbunden enthalten sollte, d. h. eine Säure, die, wenn Essigsäure als $\dot{H}(C_2H_3)C_2,O_3$ betrachtet wird, aus $\dot{H}\left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ C_5h_{11} \end{matrix}\right\} C_2,O_3$, also $= \dot{H} + C_9H_8O_3$, bestehen sollte. Diese Säure müsste einen Siedepunkt von über 140° und unter 200° haben. Als Wr. die nach der vollendeten Zersetzung der Aether rückständige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigte, erhielt er eine wässrige Lösung, auf welcher ölige Tropfen von Capronsäure schwammen. Bei der Destillation lieferte diese Lösung eine saure Flüssigkeit, die bei 105° C. anfing zu sieden und zwischen 140° bis 150° ³/₄ der ganzen Masse übergehen liess. Das Produkt war reine Propionsäure. Zwischen 152° und 180° ging so wenig noch über, dass hiermit kein Destillat von constantem Siedepunkt zu erhalten wär. Die für sich abgehobene Schicht Capronsäure destillirte grösstentheils bei 196°—198° C. über, lieferte aber schon bei 130° Destillationsprodukte, welche 4 Mal fractionirt kein Produkt mit constantem Kochpunkt gaben. Das zwischen 165°—172° Uebergegangene erwies sich als ein Gemenge von Capronsäure und Propionsäure, und so war es auch mit den übrigen Flüssigkeiten, die nicht 140° oder 200° Siedepunkt

hatten. Ein Versuch, die betreffenden Cyanäther vielleicht sogleich in der angemessenen chemischen Verbindung zu erhalten, wurde in der Destillation gleicher Aequivalente äther- und fuselätherschwefelsauren Kalis mit Cyankalium unternommen, er lieferte aber bei der Zersetzung des erhaltenen Destillationsprodukts mit Kali dasselbe Resultat, wie die vorhergehenden.

H. Kolbe (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 46) unterwirft Williamson's Aether-Theorie ebenfalls einer Kritik, um deren Unhaltbarkeit, namentlich rücksichtlich ihrer Anwendung auf die Zusammensetzung der Säuren, nachzuweisen.

In Bezug auf das Argument Williamson's, welches sich auf die Entstehung des Aethers aus Aetherkali und und Jodäthyl $\left(C_2{h_5 \atop k}\right\} O$ und $C_2h_5J = KJ$ und ${C_2h_5 \atop C_2h_5}\Big\} O \Big)$ stützt, bemerkt Kolbe sehr triftig, dass die Bildungsweise *allein* über die Constitution des Körpers keinen Aufschluss giebt, sonst müsste der aus sich treffenden $\ddot{S}$ und HS abgeschiedene Schwefel (2HS und $\ddot{S} = 2\dot{H}$ und 3S) ein dreifach höheres Atomgewicht als der gewöhnliche besitzen. Vielmehr lässt sich jener Vorgang recht gut durch die Formel $\dot{K}C_4H_5O$ und $C_4H_5J = KJ$ und $2.C_4H_5O$ ausdrücken.

Was die Bildung des ${C_2h_5 \atop C\ h_3}\Big\} O$ anlangt, so nöthigt diese ebenfalls nicht zu der Annahme, dass Aether ein Wasser in welchem 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Aethyl vertreten sind, sondern man braucht sich nur zu der Vorstellung zu bequemen, dass Aethyloxyd und Methyloxyd eine Verbindung mit einander eingehen können, ähnlich wie die oxalsauren und kohlensauren Aethyl- und Methyloxydverbindungen, wie Chlor und Jod, Schwefel und Selen und viele andere sich nahe stehende Körper. Demnach ist die Verbindung jener Aether $= C_4H_5O + C_2H_3O$ zu betrachten.

Die scheinbar einfache Erklärung der Aetherbildung aus Schwefelweinsäure und Alkohol: $C_2{h_5 \atop h}\Big\} SO_4$ und $C_2{h_5 \atop h}\Big\} O$

$=\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C_2h_5\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}SO_4$, welche in gewöhnlichen Formeln so aussieht: $C_4H_5O\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}$ und $C_4H_6O_2=2.C_4H_5O$ und $2.\dot{H}\dddot{S}$, wird dadurch sehr unwahrscheinlich, dass bei derselben Temperatur, wo Schwefelweinsäure in Aether und Schwefelsäure zerfällt, sich wieder Schwefelweinsäure bilden soll, und eine Beseitigung dieser Schwierigkeit durch die Annahme von der steten Bewegung der Atome in den Verbindungen ist nur scheinbar, denn diese neue Hypothese hat noch weniger Grund und Boden. Wodurch unterscheidet sich sonst das Chlorwasserstoffgas von einem Gemenge aus gleichen Aeq. Chlor und Wasserstoff? Woher kommt es, dass, wenn $C_2\left.\begin{matrix}h_5\\h\end{matrix}\right\}SO_4$ und $C_2\left.\begin{matrix}h_5\\h\end{matrix}\right\}O$ fortwährend h und C_2h_5 austauschen, ein Gemenge beider nie freie $\dot{H}\dddot{S}$ und freien Aether enthält?

Die schwächste Stelle in Will. Theorie findet aber Kolbe in der Anwendung auf die Zusammensetzung der Säuren. Was z. B. das Radikal Othyl, C_2h_3O, welches in der Essigsäure 1 Atom h ersetzen soll, betrifft, so sollte man dasselbe oder ein Zersetzungsprodukt davon bei der Elektrolyse der Essigsäure erwarten, wenn es wirklich in der Essigsäure vorhanden ist. Dies findet aber nicht statt und K. hält schon deshalb W.'s Theorie für unzulässig. Die Schwierigkeiten, die Säuren auf jene Art zu betrachten, wachsen aber, wenn man die Verbindungen derselben mit Metalloxyden, die 3 Atome Sauerstoff enthalten, betrachtet. W. hat sich auf diesen Gegenstand nicht eingelassen, während Gerhardt die Schwierigkeiten dadurch zu beseitigen sucht, dass mehrere Metalle, wie Aluminium, Eisen etc. zweierlei Atomgewichte besitzen. Ausserdem ist es nothwendig geworden, eine weitere Annahme zu machen, die nämlich, dass jene Verbindungen in Dampfform 2 Volumina einnehmen.

LXVI.

eber ein bei der trocknen Destillation des 3uajakharzes entstandenes krystallinisches Produkt (Pyroguajacin).

Von

Eduard Ebermayer
aus Nürnberg.

Die Produkte der trocknen Destillation des Guajak-
ıarzes sind von Sobrero*), Deville und Pelletier**),
io wie neuerdings von Völckel***) untersucht worden.
Deville und Pelletier allein erwähnen einer unter den
Destillationsprodukten vorkommenden krystallinischen Sub-
stanz, die sich unzersetzt sublimiren lässt, sauer reagirt
ınd aus

C	76,93
H	7,46
O	15,59
	99,98

esteht. D. und P. haben ihr weder einen Namen gegeben
ıoch eine Formel für die Zusammensetzung derselben auf-
;estellt.

Aus zwei verschiedenen Sorten Guajakharz erhielt ich
ei der Destillation einen dem von D. und P. beschriebenen
anz ähnlichen und wahrscheinlich damit identischen krys-
allinischen Körper, den ich *Pyroguajacin* nennen will. Die
eiden Sorten lieferten nicht gleiche Mengen, bei der einen
orte war die Ausbeute auffallend geringer als bei der
ndern. Es kommen wahrscheinlich auch Harze vor, aus
enen sich bei der Destillation gar kein Pyroguajacin bildet,
a Völckel nicht erwähnt, dass er ein krystallinisches
rodukt bei seinen Versuchen erkalten habe. Die Menge,
ı welcher sich das Produkt bei meinen Versuchen er-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVIII, 19.
**) *Compt. rend. XVII, 1143.*
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 345.

zeugte, war nur gering. Aus sechs Pfunden erhielt i
kaum 6 Grm. reines Produkt. Mit dieser geringen Qua
tität sind die nachstehenden Versuche und Analysen a
geführt, was deren Unvollständigkeit entschuldigen m

Nachdem ich das krystallinische Produkt von der
artigen Flüssigkeit abfiltrirt hatte, reinigte ich es dur
Umkrystallisiren in Alkohol. Ausser in Alkohol fand i
das Pyroguajacin auch löslich in Aether, vollkommen u
löslich aber in Wasser.

Es lässt sich unzersetzt sublimiren und im Moh
schen Apparate liefern selbst die eingedampften Mutte
laugen ein vollkommen weisses Produkt, das, wenn es au
zuweilen anfänglich etwas gelb erscheint, doch nach einig
Zeit vollkommen weiss wird. Aus Alkohol umkrystallisi
konnte ich das Pyroguajacin nie anders als etwas gel
oder rosa gefärbt erhalten; es krystallisirt entweder i
kleinen Blättchen, oder bei langsamer Ausscheidung i
langen Nadeln. Die alkoholische Lösung des Pyroguajac
ist vollkommen neutral. Dies ist der einzige Umstand, welch
der Annahme entgegensteht, dass das von Deville u
Pelletier erhaltene Produkt mit dem von mir untersucht
identisch sei. Möglicherweise könnte indessen die sau
Reaction durch etwas anhängende Mutterlauge bedingt g
wesen sein.

In einer wässrigen Lösung von Kalihydrat quillt d
Pyroguajacin in der Kälte auf. Beim Erhitzen löst
sich, die Lösung erstarrt aber beim Erkalten zu ein
weissen festen Masse. Presst man diese Masse zwisch
Löschpapier aus, lässt das noch anhängende freie Ka
durch Liegen an der Luft kohlensauer werden und b
handelt die trockne Masse mit Alkohol, so zieht dies
daraus bloss kalifreies Pyroguajacin aus. Aus dies
trocknen Masse lässt sich durch Waschen mit Wasser all
kohlensaure Kali entfernen und reines Pyroguajacin blei
auf dem Filter zurück.

Es scheint darnach keine feste Verbindung des Kal
mit dem Pyroguajacin zu bestehen.

Mit Aetzammoniak färbt sich das Pyroguajacin sowol
kalt, nach längerer Zeit, als in der Wärme gelb. Di

weingeistige Lösung des Pyroguajacin, mit Ammoniakgas gesättigt, hinterlässt nach dem Verdunsten des Alkohol eine gelbliche Masse, welche wesentlich unverändertes Pyroguajacin zu sein scheint.

Eine Verbindung des Pyroguajacins mit Bleioxyd oder Kalk darzustellen, gelang mir nicht. Die weingeistige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird von einer weingeistigen Lösung des Pyroguajacin in kurzer Zeit reducirt.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht auf die trockne Substanz. Suspendirt man das Pyroguajacin in Wasser, fügt tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zu und erwärmt, so wird es zuerst gelb gefärbt, löst sich dann mit rosa Farbe, nach einiger Zeit wird die Lösung grün und es scheidet sich endlich ein schwarzblauer Körper aus, der die Flüssigkeit violett färbt. Concentrirte Schwefelsäure erhitzt sich mit dem Pyroguajacin sehr stark, die Säure wird zuerst braun, dann schmutzig-grün und endlich dunkelblau von einem ausgeschiedenen schwarzblauen Körper, der jedenfalls mit dem obigen identisch ist und nach sorgfältigem Auswaschen mit Soda auf Kohle geglüht die Schwefelreaction auf Silber hervorbrachte. Dieser Körper mit Soda im Platinlöffel geschmolzen und in Wasser gelöst, gab keine Reaction auf Schwefelsäure. Der Schwefel kann folglich in diesem schwarzblauen Körper nicht als Schwefelsäure enthalten sein.

Concentrirte Salpetersäure löst ihn zu einer purpurrothen Flüssigkeit, aus der Wasser nichts fällt, aus der auch beim Verdampfen nichts herauskrystallisirt.

Chromsäure wirkt eben so.

Leitet man Chlorgas durch das in Wasser suspendirte Pyroguajacin, so wird die Substanz zuerst gelb, ballt sich dann zusammen und wird schliesslich dunkelbraun. Nach dem Trocknen ist dieses mit Chlor behandelte Produkt so spröde, dass es sich leicht pulvern und gut auswaschen lässt. Die Waschwässer sowohl, als die feuchte ausgewaschene Substanz haben einen auffallend moschusähnlichen Geruch, der aber beim Trocknen wieder verschwindet. Glüht man diese Substanz mit reinem kohlensauren Kalk,

und zieht die geglühte Masse mit Wasser aus, so erhält man eine Lösung, in welcher salpetersaures Silberoxyd einen Niederschlag von Chlorsilber hervorbringt. Aus Alkohol konnte das gechlorte Produkt nicht krystallisirt erhalten werden.

Da sich das Pyroguajacin gegen Säuren wie gegen Basen vollkommen neutral verhielt, und ich wegen Mangel an Material die Chlorverbindung wie die Schwefelverbindung nicht in grösserer Menge darstellen konnte, so musste ich mich bei dem Versuche, eine Formel für die Zusammensetzung des Körpers zu finden, allein mit den Elementarnalysen begnügen, die folgendes Resultat ergaben:

I. 0,1565 Grm. Pyroguajacin, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten 0,4505 Kohlensäure und 0,0973 Wasser.

II. 0,1988 Grm. gaben 0,5722 Kohlensäure und 0,1262 Wasser.

100 Theile des Pyroguajacin bestehen also aus:

	I.	II.
C	78,462	78,471
H	6,901	7,042
O	14,637	14,487

Diese Zusammensetzung entspricht nahe der Formel:

$$C_{14}H_7O_2,$$

welche in 100 Theilen:

C	78,504
H	6,542
O	14,953

verlangt.

Zur ersten Analyse wandte ich aus Alkohol krystallisirtes Pyroguajacin an, das zur zweiten Analyse verwendete war durch Sublimation im Mohr'schen Apparate gereinigt und hierauf in Alkohol noch ein Mal umkrystallisirt worden.

Meine Analysen differiren von den von Deville und Pelletier ausgeführten um 1,5 p. C. Kohlenstoff.

Diese Verschiedenheit kann möglicherweise von noch anhängenden fremden Produkten herrühren.

Aus der Analyse von D. und P. würde sich die Formel $C_{14}H_8O_2$ ergeben.

LXVII.

Neue Verbindungen, welche mit dem Chinon und seinen Derivaten homolog sind.

Von

A. Lallemand.

(Compt. rend. t. XXXVIII, p. 1022.)

Das Stearopten des Thymianöls, oder das Thymol, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften ich beschrieben habe*), giebt unter dem Einflusse oxydirender Mittel, z. B. der Chromsäure oder eines Gemisches von Schwefelsäure und Mangansuperoxyd eine feste, krystallisirbare Masse, welche in ihrem Verhalten dem von Wöhler aus Chinasäure dargestellten Chinon oder Chinoyl ziemlich nahe kommt.

Diese Verbindung, die ich Thymoyl nenne, erhält man am einfachsten, wenn man das Thymol mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure verbindet. Die mit dem 5- bis 6-fachen Volum Wasser verdünnte Thymol-Schwefelsäure (*acide sulfothymique*) wird in eine Retorte gebracht und mit überschüssigem Mangansuperoxyd vermischt. Die Masse erhitzt sich stark und die Destillation beginnt; wird sie durch einige Kohlen unterhalten, so geht eine wässrige Flüssigkeit über, welche mit orangegelben, öligen Tröpfchen gemischt ist. Letztere erstarren sogleich. Der wässrige Theil besteht nur aus verdünnter Ameisensäure. Ausserdem findet sich in der Vorlage ein bräunliches, festes

*) Vergl. dies. Journ. LX, 431.

Harz, welches sich in Wasser mit rother Farbe löst. Die in der Vorlage condensirte, feste Masse wird in heissem, oder besser in ätherhaltigem Alkohol gelöst, aus welchem sie sehr bald krystallisirt.

Das Thymoyl besitzt einen sehr starken, aromatischen Geruch, welcher an Jod erinnert; es ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol wenig, in Aether sehr leicht löslich; durch letzteren wird es jedoch, wenn es längere Zeit mit ihm in Berührung bleibt, verändert. Es krystallisirt in schönen orangegelben, stark glänzenden, viereckigen Tafeln. Bei 48° C. schmilzt es zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, und bei 100° verbreitet es starke Dämpfe. Versucht man es zu destilliren, so steigt die Temperatur schnell bis zu 235°, und, während ein grosser Theil unverändert in den Retortenhals sublimirt, zersetzt es sich und lässt einen dunkelrothen, öligen, nach dem Erstarren violett werdenden, irisirenden Rückstand.

Drei übereinstimmende Analysen führten zu der Formel $C_{24}H_{16}O_4$. Diese ist homolog mit der Formel des Chinons $C_{12}H_4O_4$, mit welchem letzteren das Thymoyl sowohl hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften als auch hinsichtlich der charakteristischen Reactionen übereinstimmt. So wird es unter dem Einfluss reducirender Körper, z. B. in Berührung mit einer Lösung von schwefliger Säure dunkelviolett gefärbt; bei längerem Contact mit schwefliger Säure wird es nach einigen Tagen in eine weisse, krystallinische Masse verwandelt, welche in heissem Wasser etwas löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure lösen es in der Kälte in grosser Menge auf. Wasser scheidet es unverändert ab. Mit der Zeit oder bei höherer Temperatur veranlassen diese Säuren die Bildung neuer Produkte. Auch Chlor wirkt sehr langsam, und nur in der Wärme ein; man erhält gechlorte Verbindungen von derselben Formel. Ammoniak löst es allmählich auf und nimmt dabei eine schwärzlich-rothe Farbe an. Die übrigen Alkalien verhalten sich eben so.

Das letzte Produkt, welches sich bei Einwirkung der schwefligen Säure bildet, ist homolog mit dem Pyrochinol

oder dem farblosen Hydrochinon Wöhler's. Es krystallirt beim Erkalten aus einer Lösung in verdünntem Alkohol in kleinen, vierseitigen farblosen Prismen. Die Analyse des in der Leere getrockneten Produkts führte zu der Formel $C_{24}H_{18}O_4$. Sein Verhalten gegen das Thymoyl ist dem Verhalten des Hydrochinons gegen das Chinon ähnlich; man beobachtet ein sehr hübsches Krystallisationsphänomen, wenn man gleiche Gewichtsmengen beider Substanzen in kochendem Alkohol löst und die Lösungen zusammengiesst. Das Gemisch nimmt sogleich eine dunkelrothe Farbe an und setzt beim Erkalten schöne, prismatische Krystalle ab, welche im durchfallenden Licht violett erscheinen und im reflectirten Licht einen bronzefarbenen Metallglanz, ähnlich dem der Flügeldecken vieler Coleopteren, besitzen. Verdünnte Ameisensäure, welche bei der Bereitung des Thymoyls in reichlicher Menge destillirt, wirkt auf dasselbe ebenfalls wie ein reducirender Körper und verwandelt es in diese beiden neuen Produkte.

Das farblose *Thymoylol* regenerirt unter dem Einflusse oxydirender Mittel successiv die Verbindungen, aus welchen es entstanden ist. Eisenchlorid, verdünnte Salpetersäure, Chlorwasser, veranlassen augenblicklich die Bildung der violetten Krystalle, und eine grössere Menge des Reagens regenerirt das Thymoyl.

Die beschriebenen, neuen Verbindungen lassen also das Chinin und seine Derivate als Glieder zahlreicher Reihen erscheinen, welche besondere chemische und physikalische Eigenschaften besitzen.

Man hat in der That:

$C_{12}H_4O_4$ Chinoyl (Chinon)	homolog mit	$C_{24}H_{16}O_4$ Thymoyl.
$C_{12}H_5O_4$ Chineïd (grünes Hydrochinon)	„ „	$C_{24}H_{17}O_4$ Thymeïd.
$C_{12}H_6O_4$ Chinoynol (Pyrochinol)	„ „	$C_{26}H_{18}O_4$ Thymoylol.

Zwischen die zwei Glieder dieser drei Reihen kann man fünf andere einschalten, deren Darstellung sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit voraussehen lässt. Für das

Chineïd nimmt man das doppelte Aequivalent des obigen an, allein die Existenz des Thymoyl und seine Flüchtigkeit scheinen mir die Halbirung der Formel zu rechtfertigen, denn meines Wissens nöthigt keine Reaction und keine Zersetzung zur Annahme eines so hohen Aequivalents. Die drei beschriebenen Körper erleiden zahlreiche Umwandlungen, die ich theilweise untersucht habe; doch habe ich meine Arbeit noch nicht beendigt.

LXVIII.

Ueber die Verbrennung der Kohle.

(Auszug aus einem Briefe von Barreswil an Thénard.)

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. tom. XXV, p. 172.)

Eine Verbrennung von Kohle an freier Luft in einem Zimmer kann ohne nachtheilige Folgen sein, sie kann aber auch Asphyxie herbeiführen. Bekanntlich kann eine Asphyxie eintreten, ohne dass das Zimmer, in welchem Kohle verbrannt wird, hermetisch verschlossen ist; auch darf man nicht glauben, dass der Unterschied zwischen der unschädlichen (aber immer unvorsichtigen) Heizung mittelst der Kohlenpfanne und der gefährlichen Heizung mittelst eines Ofens, in welchem man die Kohle aufgehäuft hat, darauf beruhe, dass das Zimmer mehr oder weniger leicht gelüftet werden könne. Die neueren Untersuchungen über die giftigen Wirkungen des Kohlenoxydgases scheinen a priori zu beweisen, dass der Unterschied zwischen den Resultaten der Verbrennung in der Kohlenpfanne und in dem verschlossenen Ofen auf der Bildung einer verschiedenen Menge dieses Gases beruht. In ersterer geht die Verbrennung langsam, folglich bei niedrigerer Temperatur vor sich, in dem letzteren dagegen energisch und die Temperatur ist mithin beträchtlich. In ersterer ist die Kohle zerstreut, in letzterem zusammengehäuft.

Um zu erkennen, ob eine Verbrennung bei niederer Temperatur und eine Verbrennung bei hoher Temperatur die Bildung verschiedener Produkte veranlassen, habe ich Verbrennungen bei möglichst niederer und möglichst hoher Temperatur vorgenommen.

Ich brachte in eine Porzellanröhre ein Stück Kohle von der Grösse einer Haselnuss, erhitzte sie bis zum Weissglühen und liess bald Luft, bald reines und trocknes Sauerstoffgas über die Kohle strömen. Andererseits brachte ich in eine Glasröhre eine lange Säule kleiner Kohlen, erhitzte die Röhre bis zum sehr schwachen Rothglühen und leitete ebenfalls abwechselnd Luft und Sauerstoff durch dieselbe. Beide Male wurden die Gase, welche zur Verbrennung gedient hatten, aufgefangen, und durch Absorption mittelst Kali in einer graduirten Röhre analysirt. War die Verbrennung bei niederer Temperatur vor sich gegangen, so hatte sich, selbst bei Anwesenheit einer sehr grossen Menge Kohle, hauptsächlich Kohlensäure, bei hoher Temperatur dagegen fast ausschliesslich Kohlenoxydgas gebildet.

Ich weiss nicht, ob im ersten Falle die Kohlensäure und im zweiten Falle das Kohlenoxydgas direct gebildet werden, oder ob sich in beiden Fällen Kohlensäure bildet, welche nur bei hoher Temperatur, nicht aber bei niederer auf die Kohle reagiren kann. Allein die Bildung der Kohlensäure bei langsamer Verbrennung und die Bildung des Kohlenoxydgases bei einer energischeren scheint zu beweisen, dass der Unterschied zwischen der Kohlenpfanne und dem geschlossenen Ofen darauf beruht, dass die erstere in Folge der Verbrennung bei niederer Temperatur Kohlensäure, letzterer aber in Folge der Verbrennung bei höherer Temperatur Kohlenoxyd liefert.

Folgender Versuch bestätigt diese Resultate:

Bekanntlich wird Blei durch Kohle bei niedriger Temperatur leicht reducirt, die Reduction des Zinks dagegen gelingt nur bei hoher Temperatur. Eine mit Bleiweiss gefärbte Karte giebt z. B. beim Verbrennen Bleikügelchen, während eine mit Zinkweiss gefärbte Karte unter gleichen

Umständen eine rein weisse Asche von Zinkoxyd ohne jede Spur von Reduction liefert.

Stellt man zwei an einem Ende geschlossene, mit Gasentwickelungsröhren versehene Glasröhren einander gegenüber, bringt in die eine ein Gemisch von Bleiglätte und Kohle, in die andere ein Gemisch von Zinkoxyd mit Kohle, erhitzt beide Röhren und fängt die entweichenden Gase über Wasser oder Quecksilber auf, so findet man, dass sich aus der Röhre mit Bleioxyd in reichlicher Menge Kohlensäure entwickelt, welcher höchstens 1 p. C. Kohlenoxydgas beigemischt ist. Aus der Röhre mit Zinkoxyd entweichen, so lange die Temperatur nicht sehr hoch ist, nur von Zeit zu Zeit einige Blasen; und wenn die Hitze sehr gesteigert wird, so entwickelt sich Kohlenoxydgas, welches nicht ein Zehntheil Kohlensäure enthält. —

Dieser Versuch kann abgeändert werden. Schwefelsaurer Kalk z. B. giebt bei Gegenwart von Kohle im Allgemeinen Kohlensäure, während schwefelsaures Natron vielmehr Kohlenoxydgas liefert. So liessen sich viele Beobachtungen zusammenstellen, welche beweisen, dass einer langsamen Verbrennung bei niederer Temperatur die Bildung von Kohlensäure, einer lebhaften Verbrennung bei hoher Temperatur dagegen die Bildung von Kohlenoxydgas entspricht.

Also durch die giftige Wirkung des Kohlenoxydes, welches sich nicht in der Kohlenpfanne, wohl aber in dem Ofen bildet, wird die Asphyxie herbeigeführt.

LXIX.
Beiträge zur Kenntniss der Beryllerde.

Von

J. Weeren.

(Pogg. Ann. XCII, p. 91.)

In seinen Untersuchungen über die Beryllerde, von welcher der Verf. erst einen Theil veröffentlicht, nämlich die Trennungsmethode von Thonerde, die Verbindungen mit Wasser, Kohlensäure und Schwefelsäure, und das Atomgewicht, hat er nachstehende Resultate erhalten.

Die bei seinen Versuchen verwendete Beryllerde hat sich der Verf. aus derbem Beryll dargestellt, welcher fein gepulvert mit dem 3—4fachen Gewicht kohlensauren Kalis in einem hessischen Tiegel der heftigsten Weissgluth ausgesetzt wurde. Die geschmolzene Masse digerirte er mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure, dampfte die Lösung zur Trockne, befeuchtete mit Salzsäure und laugte mit Wasser aus. Die Lösung, welche nur Beryllerde, Thonerde und Eisenoxyd enthielt, wurde mit Ammoniak gefällt, mit viel Salmiak versetzt und so lange gekocht, als noch Ammoniak entwich. Die mit viel Wasser verdünnte Lösung wurde dann mit Ammoniak gefällt und die ausgeschiedene Beryllerde ausgewaschen. Diese Methode ist der gewöhnlichen, vermöge deren die Beryllerde mit kohlensaurem Ammoniak ausgezogen wird, vorzuziehen, weil sie den ganzen Betrag der Erde zu gewinnen gestattet, wie aus den weitern Mittheilungen sich ergeben wird.

Zunächst prüfte der Verf. alle bisher vorgeschlagenen Methoden zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde, unter denen nur eine einzige zuverlässig befunden wurde. Die älteste Methode des Ausziehens der Beryllerde aus dem gemischten Niederschlag vermittelst kohlensauren Ammoniaks und Ausfällen aus der mit Salzsäure übersättigten Lösung durch Ammoniak, ist durchaus verwerflich, da das kohlensaure Ammoniak nicht unbeträchtliche Mengen

(2,8—58 p. C.) an Thonerde auflöst. Da die Thonerde für sich in kohlensaurem Ammoniak völlig unlöslich ist, so beruht ihre Lösung in jenem Fall auf denselben Ursachen, welche sonst indifferente Stoffe in den Kreis chemischer Thätigkeit hineinziehen, wenn irgend ein anderer chemischer Prozess in ihrer unmittelbaren Nähe vor sich geht (wie z. B. die Löslichkeit geringer Mengen Gold und Platin in Salpetersäure bei Auflösung grosser Mengen Silbers, denen sich die ersten Metalle beigemengt finden).

Gmelin's Methode der Trennung durch Kalilauge, welche H. Rose (Handbuch der anal. Chemie. II, 60) als vorzuziehen empfiehlt, hat sich, abgesehen davon, dass sie Platinschale und viel Zeit erfordert, nicht viel besser bewährt, denn es blieben selbst nach längerem Sieden der Flüssigkeit immer noch bedeutende Mengen (bis 87 p. C.) Beryllerde gelöst.

Die von Böttinger schon geprüfte und verworfene Trennungsmethode Berthier's durch schweflige Säure ergab durch den Verf. das Resultat, dass stets ein Antheil Beryllerde als schwefligsaures Salz bei der Thonerde bleibt und überdies noch ein Antheil derselben durch Ammoniak nicht ausgefällt wird.

Eben so wenig ist man im Stande, durch kohlensaure Baryterde in der Kälte eine genaue Trennung der Beryllerde von der Thonerde zu bewerkstelligen, indem die Menge der ausgefällten Beryllerde bis zu 87 p. C. sich steigerte, wenn auch die Temperatur 25° C. nicht überstieg.

Nur Berzelius's Methode der Trennung gab zuverlässige Resultate; es müssen aber dabei genau die vorgeschriebenen Vorsichtsmassregeln inne gehalten werden, nämlich: 1) die salzsaure Lösung der Erden muss erst *nach* dem Zusatz einer sehr concentrirten Salmiaklösung mit Ammoniak gefällt werden, 2) das Gemenge muss lange genug, bis keine Spur Ammoniak mehr entweicht, gekocht und hierbei nicht zu sehr concentrirt werden, 3) die Beryllerde muss aus der Lösung mit Schwefelammonium, nicht mit Ammoniak gefällt werden, und zwar aus der heissen filtrirten und sehr verdünnten Lösung. Directe

Versuche bewiesen, dass Thonerdehydrat in concentrirter Salmiaklösung durchaus unlöslich ist.

Endlich hat der Verf. auch gefunden, dass geglühte Beryllerde durch Schmelzen mit Kalihydrat von Thonerde zu trennen ist, insofern in Wasser nachher nur Thonerde mit in Lösung geht. Ob aber diese Trennung stichhaltig sei, wird er erst weiter untersuchen.

Was die *Verbindungen der Beryllerde mit Wasser* anlangt, so hat W. die von Schaffgotsch angenommene Verbin- $\dot{B}e_2\dot{H}_4$ nicht erhalten. Er stellte das Hydrat dar, theils indem er Chlorberyllium durch Ammoniak in der Kälte fällte und kalt wusch, theils beides in der Kochhitze ausführte, theils indem er eine Beryllerdelösung in Kalilauge stark verdünnte, durch Kochen fällte und mit heissem Wasser lange Zeit und vollständig auswusch. Alle diese Niederschläge hatten dieselben physikalischen Eigenschaften: ein weisses, bald mehr bald weniger voluminöses Hydrat, beim Trocknen sehr an Volum schwindend, und dann äusserst hygroskopisch und aus der Luft Kohlensäure anziehend. Frisch gefällt ist es ein wenig in Ammoniak löslich, aber diese Löslichkeit wird durch Chlorammonium vermindert und durch Schwefelammonium völlig aufgehoben. Viel Salmiak aber und lange Berührung des Hydrats damit bedingt wiederum Lösung desselben.

Concentrirte Kalilauge löst Beryllerdehydrat auf, lässt es aber beim Verdünnen kalihaltig wieder herausfallen; ausgewaschen löst sich letzteres wieder von neuem in concentrirter Kalilauge auf. Die Löslichkeit des Hydrats in Ammoniak vergrössert sich bei Anwesenheit von schwefligsaurem Ammoniak.

Das Beryllerdehydrat, über Schwefelsäure und gebranntem Kalk getrocknet, bedarf noch einer langen Erwärmung bei 100° C., ehe es sein hygroskopisches Wasser verliert, zwischen 100 und 125° C. giebt es gegen 3,2 p. C., zwischen 145 bis 150° C. noch 7,4 p. C. und im Glühen sein ganzes Hydratwasser ab. Die Zahlen, welche der Verf. erhielt, weisen darauf hin, dass das *Beryllerdehydrat* analog dem Thonerdehydrat aus $\dddot{B}e\dot{H}_3$ bestehe und wenn

Schaffgotsch ein Sauerstoffverhältniss der Erde zum Wasser wie 3 : 4 fand, so vermuthet W., dass Schaffg. mit der Eigenschaft der Erde, bei 100° hartnäckig hygroskopisches Wasser so lange zurückzuhalten nicht vertraut, seine zu analysirende Substanz nicht lange genug getrocknet hatte.

Kohlensaure Beryllerde stellte der Verf. auf viererlei Art dar: 1) eine Auflösung der Beryllerde in kohlensaurem Ammoniak wurde gekocht, und als der zu einer Analyse hinreichende Niederschlag entstanden, wurde er abfiltrirt und ausgewaschen; 2) die Flüssigkeit, aus welcher sich der eben genannte Niederschlag gebildet, wurde weiter gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich und der dabei entstandene Niederschlag wurde ausgewaschen; 3) eine Lösung von Beryllerde in kohlensaurem Ammoniak wurde unter wiederholtem Zusatz von Wasser lange Zeit nach der Vertreibung des Ammoniaks im Sieden erhalten; 4) eine beinahe neutrale Lösung von Chlorberyllium wurde mit concentrirter Lösung kohlensauren Ammoniaks gefällt ohne Ueberschuss des letztern. Die Salze aus 1—3 wurden über Schwefelsäure, aus 4 auch noch bei 100—109° C. getrocknet und die Bestandtheile direct bestimmt, da die Kohlensäure schon bei schwacher Rothgluth entweicht.

Die Zahlen der Analyse gaben folgende Zusammensetzung für:

1) $4\dddot{B}e\ddot{C}+11\dot{H}$.
2) $\dddot{B}e_3\ddot{C}_2+10\dot{H}$.
3) $\dddot{B}e_7\ddot{C}_3+14\dot{H}$.
4) $\dddot{B}e_{11}\ddot{C}_6+26\dot{H}$.

Die Niederschläge 1—3 waren getrocknet eine lockere, leichte, krystallinische, glänzend weisse Masse, 4 dagegen voluminös wie Beryllerdehydrat, welches er wahrscheinlich auch beigemengt enthielt. Bei 100—110° C. verliert die kohlensaure Beryllerde keine Kohlensäure.

Es verliert also beim Kochen mit Wasser je nach der Länge der Zeit und der Masse des Wassers die kohlensaure Beryllerde an Säure, und daher kommt es, dass

Schaffgotsch ein Salz erhielt, welches zwischen 2 und 3 des Verf. steht. In dem Maasse, wie sie Kohlensäure verliert, nimmt sie Wasser auf.

Die *schwefelsaure Beryllerde* stellte W. so dar: die mit überschüssiger Schwefelsäure behandelte Beryllerde wurde völlig zur Trockne gedampft, aber dabei eine zu hohe Temperatur vermieden, der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen und wiederholt umkrystallisirt. Die Resultate der Untersuchung dieses Salzes waren im Wesentlichen mit denen Berzelius's und Awdejew's übereinstimmend $= \dddot{B}e\dddot{S}_3 + 12\dot{H}$. Das Salz verliet bei 35° C. 4 Atome und bis 110° noch 7 weitere Atome Wasser, wird dann zu einem grauen Krystallmehl und bleibt eben so löslich in Wasser wie vorher. Bei 150—200° C. verliert es nichts von seiner Schwefelsäure.

Das *Atomgewicht des Berylliums* bestimmte W. aus dem mehrmals umkrystallisirten schwefelsauren Salze, indem er die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit reinem Chlorbaryum und aus dem Filtrat nach Entfernung des überschüssigen Barytsalzes die Beryllerde mittelst Schwefelammonium fällte. Die Zahlen, welche er erhielt für die Beryllerde als $\dot{B}e$ und $\dddot{B}e$, waren:

$\dot{B}e$	$\dddot{B}e$
157,64	472,9

im Mittel aus 4 Versuchen,

und diese stimmen sehr gut mit denen Awdejew's überein, wenn man letztere nach den jetzt üblichen Atomgewichten umrechnet.

Das Atomgewicht des Berylliums wird demnach

86,5 oder 6,92, wenn die Beryllerde $= \dddot{B}e$,

57,68 oder 4,61, wenn die Beryllerde $= \dot{B}e$

zusammengesetzt betrachtet wird.

LXX.
Allgemein anwendbare Bestimmungsmethode auf maassanalytischem Wege.

Diese allgemeiner anwendbare Methode von Streng (Pogg. Ann. XCII, pag. 57) beruht auf der Reduction des sauren chromsauren Kalis und der höhern Oxydation eines Zinnoxydulsalzes und als Merkmal der vollendeten chemischen Einwirkung wird die blaue Färbung der Jodstärke benutzt, welche aus etwas zugefügtem Jodkaliumkleister entsteht, sobald der erste Tropfen der Chromsalzlösung keine anderweitig zu reducirende Substanz mehr vorfindet. Es ist dieses also eine Methode, welche wie die Bunsen's auf der leichten Erkennbarkeit der vollendeten Reaction mittelst Jods beruht. Um die Fehler, welche aus dem bekanntlich beim Aufbewahren leicht veränderten Gehalt der Zinnoxydulsalzlösung entspringen können, zu vermeiden, wird vor jeder neuen Versuchsreihe die Zinnlösung von Neuem titrirt.

Diese Methode hat in der Anwendung des $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ vor dem $\dot{K}\dddot{Mn}$ einen Vorzug, da durch mehrmaliges Umkrystallisiren das $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ leicht rein zu erhalten ist und sich in Lösung selbst bei Anwesenheit organischer Substanzen unzersetzt erhält.

Das Verfahren ist folgendes: Man bereitet sich aus reinem, in Porzellangefässen durch Schmelzen entwässertem $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ eine titrirte Lösung, die in 1 C.-C. 0,01 oder 0,02 Grm. $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ enthält, ferner eine Lösung von Zinnchlorür aus bestem Staniol in concentrirter Salzsäure, die nachher mit 2 bis 3 Th. Wasser verdünnt wird, und endlich eine beliebige Jodkaliumlösung, die mit frischer Stärkelösung versetzt wird.

Die Reaction der Chromsäure auf das Zinnoxydul findet in folgender Weise statt: $3\dot{Sn}$ und $2\dddot{Cr} = 3\ddot{Sn}$ und $\dddot{\overline{Cr}}$, so dass man z. B. aus einer zinnhaltigen Substanz die procentige Quantität x Zinn aus der Gleichung:

$$x = \frac{3Sn . 100 . c . C}{\dot{K}\dddot{C}r_2 . A}$$

findet, worin c den Gehalt an festem $\dot{K}\dddot{C}r_2$ in 1 C.-C. der titrirten Lösung, C die Anzahl der verbrauchten C.-C. dieser Lösung und A die angewandte Menge der zu untersuchenden Substanz angeben. Enthält letztere das Zinn als Oxyd, Chlorid u. s. w., so muss es erst in die niedrigere Oxydationsstufe zurückgeführt werden, am bequemsten fällt man es durch Zink aus und löst es wieder in kochender Salzsäure auf. Da durch mehrfache Versuche sich herausgestellt, dass für je 100 Th. Zinn 83,2 Th. $\dot{K}\dddot{C}r_2$ gleichwerthig sind, so lässt sich obige Formel auch so gestalten:

$$x = \frac{100 . 100 . c . C}{83,2 . A.}$$

Auf ähnliche Weise lässt sich auch das Kupfer bestimmen, wenn es in Kupferoxydul verwandelt ist, insofern letzteres so lange die Chromsäure zerstört, bis es in Oxyd übergeführt ist. Man reducirt zu diesem Zweck das Kupferoxydsalz (welches keine Salpetersäure enthalten darf) mittelst Kali und Zucker zu Oxydul, löst dieses in Salzsäure und fügt zu der mit Jodkalium und Stärkelösung versetzten Flüssigkeit so lange Lösung des $\dot{K}\dddot{C}r_2$, bis die Bläuung durch Jodstärke eintritt. Die Gleichung $3\dot{\bar{C}}u$ und $2\dddot{C}r$ = $6\dot{C}u$ und $\dddot{\bar{C}}r$ giebt die Grundlage für die Berechnung ab, welche nach der Formel

$$x = \frac{100 . c . C . 6Cu}{\dot{K}\dddot{C}r_2 . A}$$

vorgenommen wird. Darin bedeuten c, C und A dasselbe wie oben, und die Zeichen Cu und $\dot{K}\dddot{C}r_2$ das Atomgewicht der betreffenden Körper.

Um das Blei zu bestimmen, verwandelt der Verf. die Salze desselben durch Kochen mit Kali und Chlorkalk in $\ddot{P}b$, wäscht dieses aus, behandelt es hierauf mit einem Ueberschuss von titrirter Zinnchlorürlösung, bis es in Chlorblei umgeändert ist, und bestimmt in der übrigen Flüssigkeit durch $\dot{K}\dddot{C}r_2$, wie viel von der Zinnchlorürlösung un-

verändert geblieben ist. Auf dieselbe Art lassen sich auch Mangan-, Kobalt- und Nickelsalze voluminometrisch untersuchen, aber Wismuthsalze nicht, und der Verf. vermuthet, dass die Formel der Wismuthsäure nicht richtig sei. Die Gleichungen $\dot{\mathrm{Sn}}$ und $\ddot{\mathrm{Pb}}$ = $\ddot{\mathrm{Sn}}$ und $\dot{\mathrm{Pb}}$, $\dot{\mathrm{Sn}}$ und $\ddot{\mathrm{Mn}}$ = $\dot{\mathrm{Sn}}$ und $\dot{\mathrm{Mn}}$, $\ddot{\mathrm{Co}}$ und $\dot{\mathrm{Sn}}$ = 2$\dot{\mathrm{Co}}$ und $\ddot{\mathrm{Sn}}$ erklären den Vorgang und geben die Grundlage für die Berechnung.

Quecksilbersalze werden unmittelbar mit Salzsäure und dann mit der titrirten Zinnchlorürlösung im Ueberschuss versetzt, und wenn alles Quecksilber reducirt ist, aus der übrigen Lösung die Menge nicht umgewandelten Zinnoxydulsalzes durch $\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{Cr}}_2$ bestimmt. $\dot{\mathrm{Hg}}$ und $\dot{\mathrm{Sn}}$ = 2Hg und $\ddot{\mathrm{Sn}}$ und $\dot{\mathrm{Hg}}$ und $\dot{\mathrm{Sn}}$ = Hg und $\ddot{\mathrm{Sn}}$.

Auf dieselbe Art kann man auch die Verbindungen des Chlors und seine Sauerstoffsäuren bestimmen, denn Cl und Sn = $\mathrm{SnCl_2}$, $\dot{\mathrm{Cl}}$,$\dot{\mathrm{H}}$ und 2$\dot{\mathrm{Sn}}$ = HCl und 2$\ddot{\mathrm{Sn}}$ u. s. w., und wie leicht begreiflich auch die des Jods.

Die schweflige Säure geht unter Reduction der Chromsäure in Schwefelsäure über, und zwar nach der Formel 3$\ddot{\mathrm{S}}$ und 2$\dddot{\mathrm{Cr}}$ = 3$\dddot{\mathrm{S}}$ und $\dddot{\mathrm{Cr}}$, und lässt sich demnach ebenfalls auf die genannte Weise bestimmen.

Dass auch Chromsäure in ihren Salzen mittelst Ueberschuss von Zinnchlorür reducirt und durch Ermittlung des nicht zersetzten Zinnsalzes vermöge einer Lösung von $\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{Cr}}_2$ bestimmt werden kann, leuchtet nicht minder ein. Die Gleichung

$$x = \frac{2\dddot{\mathrm{Cr}}.100.100.c.C}{3\mathrm{Sn}.83{,}2.A}\left(\frac{G.C}{g} - K\right)$$

in welcher G die Anzahl C.-C. der zur Reduction der $\dddot{\mathrm{Cr}}$ gebrauchten Zinnchlorürlösung, g die Anzahl C.-C. der Zinnlösung, welche zur Ermittlung ihres Zinngehalts gedient haben, K die Anzahl C.-C. der $\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{Cr}}_2$lösung, welche zur Oxydation der überschüssig angewendeten Zinnlösung verwendet wurden, C die Anzahl C.-C., die zur Oxydation von g Zinnlösung erforderlich waren und die übrigen Zeichen dasselbe wie in der ersten Fosmel bedeuten, giebt die Methode der Berechnung an. Das Verfahren ist folgendes:

man kocht das chromsaure Salz, welches untersucht werden soll, mit einer überschüssigen Anzahl C.-C. der Zinnchlorürlösung, giesst die Flüssigkeit in ein Glas und zerstört mit der titrirten Lösung von $\dot{K}\dddot{C}r_2$ alles noch vorhandene Zinnchlorür. Dann titrirt man von der Zinnchlorürlösung 10 bis 20 C.-C. für sich mittelst derselben Chromsäurelösung und liest an beiden Büretten die Menge der verbrauchten Lösungen ab.

LXXI.
Notizen.

1) *Ueber das Cyanbenzoyl.*

Bei der Destillation gleicher Aequivalente von trocknem Cyanquecksilber und Chlorbenzoyl (aus Phosphorsuperchlorid und Benzoësäure dargestellt) erhielt H. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 62) ein Destillat, welches nach einiger Zeit zu Krystallen erstarrte. Diese, mit warmem Wasser von Chlorquecksilber befreit, hatten die Zusammensetzung des reinen Cyanbenzoyls, $C_{14}H_5O_2Cy$, einen stechenden, die Augen angreifenden Geruch und erhielten sich unverändert farblos in einem verschlossenen Gefäss. Bei 31° C. schmolzen sie und erstarrten sie, bisweilen aber blieb die geschmolzene Masse weit unter ihrem Erstarrungspunkt flüssig und wurde erst durch Schütteln fest. In Wasser kann das Cyanbenzoyl lange gekocht werden, ohne sich merklich zu zersetzen. Der Siedepunkt der Verbindung liegt zwischen 206—208° C.

Durch Kalilauge bildeten sich nur Benzoësäure und Blausäure als Zersetzungsprodukte und secundär Ameisensäure und Ammoniak, keine Säure von der Formel

$$C_{16}H_5O_5 + \dot{H},$$

wie der Verf. erwartete.

---

2) *Die Bestandtheile der Cacaobutter.*

Durch frühere Untersuchungen von Boussingault und Stenhouse war bekannt, dass Cacaobutter reich an Stearinsäure sei und ausserdem noch Margarinsäure und Elaïnsäure enthalte.

C. Specht und A. Gössmann (Ann. d. Chem. und Pharm. XC, 126) haben die Säuren aus der mit Natron verseiften Cacaobutter nochmals untersucht und zwar durch fractionirte Fällung mit essigsaurer Magnesia. Sie fanden in dem ersten $^1/_{10}$—$^1/_{12}$ der Säuren fast reine Stearinsäure, aus der ammoniakalisch gemachten Lösung der rückständigen Mutterlauge fiel palmitinsaure Magnesia und in dem Rückstand hiervon liess sich auch noch Oelsäure nachweisen, wiewohl in sehr geringer Menge.

---

3) *Indigo im menschlichen Organismus.*

Die Beobachtung Hill Hassall's (ds. Journ. LX, 382) hat auch H. v. Sicherer (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 120) gemacht. Bei Zusatz von rauchender Salzsäure, verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure schied sich der Farbstoff allmählich aus, der Harn färbte sich rothbraun und nach einigem Schütteln erschien ein tiefblauer Schaum oder ein dünnes röthlich-blau schillerndes Häutchen.

Der getrocknete Farbstoff bildete ein dunkelblaues Pulver mit kupferrothem Strich, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, löslich in siedendem Alkohol und Aether mit blauer Farbe, setzt sich aber aus der Lösung grösstentheils wieder ab. Bei 280° verwandelt es sich in einen purpurnen Rauch, der glänzende purpurfarbene Prismen bildet. Kurz es verhält sich jene Substanz wie reines Indigblau.

---

4) *Vorkommen der Aconitsäure.*

Das mit dem Aconitum nahe verwandte Delphinium untersuchte Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 98) auf einen Gehalt an Aconitsäure und fand in der That diese Säure darin.

Das Kraut von *Delphin. Consolida* (Rittersporn) wurde nach vollendeter Blüthe ausgepresst, der Saft gekocht, vom coagulirten Eiweiss abfiltrirt und der Kalk mit oxalsaurem Kali gefällt. Das Filtrat wurde mit essigsaurem Blei gefällt, das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und diese Operation so oft wiederholt, bis die Lösung ziemlich farblos war. Die zur Trockne verdampfte Flüssigkeit gab an Aether die Aconitsäure ab, welche in der bekannten Weise krystallisirt und bei der trocknen Destillation Itaconsäure lieferte. Das Silbersalz enthielt 69,57 p. C. $\dot{A}g$, die Rechnung verlangt 69,21 p. C.

W. hält es für besser, die vom Eiweiss befreite Flüssigkeit so weit einzudampfen, bis der aconitsaure Kalk herauskrystallisirt und diesen dann weiter zu verarbeiten. Die Reinigung gelingt alsdann besser.

---

5) *Analyse fossilen Elfenbeins.*

Durch Hrn. Prof. Hausmann gelangte Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 100) in den Besitz fossilen Elfenbeins, dessen innere Masse von der Zahnrinde durch Verwitterung getrennt war, so dass beide sich isolirt untersuchen liessen. Der verwitterte Zahnknochen war vollkommen weiss, sehr locker und leicht zu pulverisiren; er bestand aus concentrisch über einander gelagerten Schichten, die sich beim Durchbrechen leicht von einander lösten. Die Zahnrinde hatte ihre ursprüngliche Härte und Festigkeit beibehalten, hinterliess beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure eine bedeutende Menge Knorpel und liess sich erst pulvern, wenn die organische Substanz durch Glühen

zerstört war. Auf der äussern Fläche lag eine dünnblättrige braunrothe Schicht von Eisenoxyd.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Zahnknochen.	Zahnrinde.
Phosphors. Kalk	67,94	47,51
„ Magnesia	1,93	0,53
Kohlens. Kalk	18,45	10,83
Eisenoxyd	Spur	1,63
Wasser	6,26	9,63
Organ. Substanz	6,38	28,57
	100,96	
Thonerde		0,72
Kieselerde		0,24
Fluorcalcium		1,24
		100,90

---

6) *Oxalate von Baryt und Strontian.*

Setzt man zu überschüssiger Oxalsäurelösung eine Auflösung von Chlorbaryum, so erhält man, wie schon Gmelin beobachtete, grosse Krystalle, die nach Bérard saurer oxalsaurer Baryt sein sollten. Dies bezweifelte Graham. Indessen hat Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 101) dieses Salz, gepresst und getrocknet, von Neuem untersucht und es in der That aus $\dot{\mathrm{Ba}}\dddot{\mathrm{C}}+\dot{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{C}}+\dot{\mathrm{H}}$ zusammengesetzt gefunden. Es löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und wird auf Zusatz von Weingeist wieder gefällt.

Setzt man zu einer concentrirten Chlorbaryumlösung sehr wenig Oxalsäure, so scheidet sich ein krystallinisches Salz aus, welches ebenfalls in Wasser schwer löslich ist und aus $2\dot{\mathrm{Ba}}\dddot{\mathrm{C}}+\dot{\mathrm{H}}$ besteht.

Salpetersaure Strontianerde liefert, auf die eine oder die andere Weise behandelt, dasselbe Salz, welches aus mikroskopischen Quadratoctaëdern und $\dot{\mathrm{Sr}}\dddot{\mathrm{C}}+3\dot{\mathrm{H}}$ besteht.

---

7) *Einige propionsaure Salze.*

F. Wrightson hat aus Cyanäthyl Propionsäure (Metacetonsäure) dargestellt und beschreibt einige bisher noch nicht bekannte Verbindungen derselben (Ann. der Chem. u. Pharm. XC, p. 44).

Das *Kalkerdesalz*, $\dot{C}aC_6H_5O_3 + \dot{H}$, erhalten durch Neutralisiren wässriger Propionsäurelösung mit frisch gefälltem kohlensauren Kalk, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in langen büschelförmig vereinigten Prismen. Es ist luftbeständig und verliert das Krystallwasser erst bei 100° C.

Das *Kupferoxydsalz*, $\dot{C}uC_6H_5O_3 + \dot{H}$, auf ähnliche Art gewonnen, bildet regelmässige grüne Octaëder, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, sie verlieren bei 100° C. ihr Krystallwasser.

Das *Baryterdesalz*, $\dot{B}aC_6H_5O_3 + \dot{H}$, bildet grosse regelmässige Prismen bei freiwilligem Verdunsten und verliert ebenfalls bei 100° C. sein Krystallwasser.

Der *propionsaure Fuseläther*, $C_{10}H_{11}O + C_6H_5O_3$, dargestellt durch Destillation gleicher Aequivalente von schwefelsaurem Amyloxyd-Kali und propionsaurem Kali, ist eine klare, wasserhelle, wie Ananas riechende Flüssigkeit, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen löslich, siedet bei ungefähr 155° C.

---

8) *Calomel auf nassem Wege zu bereiten,*

schlägt Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 124) vor, die Lösung von Sublimat in Wasser von 50° mit schwefliger Säure zu sättigen und eine Zeit lang zu digeriren. Man erhält ein sehr fein vertheiltes krystallinisches Präparat, welches eben so fein ist wie der Dampfcalomel und wahrscheinlich von letzterem in seiner Wirkung sich nicht unterscheidet. Die Operation ist ganz gefahrlos, und wenn man erst die geeignete Temperatur durch Versuche wird ausgemittelt haben, so wird sich auch wohl sämmtlicher Sublimat durch eine Operation umwandeln lassen.

---

9) *Die Bohnerze von Kandern*

hat Weltzien durch R. Schenk (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 123) von Neuem analysiren lassen und fand sie so zusammengesetzt:

	Revier Auggen.	Revier Heuberg.	Altinger Stollen bei Schliengen.	Kandern.
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	71,714	75,508	68,700	70,460
$\dddot{\mathrm{Al}}$	6,714	6,857	7,472	5,882
$\dddot{\mathrm{Si}}$	13,000	5,802	11,803	13,043
$\dot{\mathrm{H}}$	8,235	12,987	11,532	11,125
$\dot{\mathrm{Ca}}$	0,600	Spur	Spur	Spur

Die Erze gelatiniren beim Behandeln mit Königswasser nicht, wie früher Walchner behauptet hatte, sondern verhalten sich wie Thoneisenstein. Auch die schaligen Modificationen gelatiniren nicht mit Säuren und erweisen sich als thonhaltiges Eisenoxydhydrat.

Die Annahme eines eigenthümlichen Eisenoxydulsilicats, welches bis jetzt in den Lehrbüchern unter dem Namen „Bohnerz der Juraformation" figurirt, ist daher ein Irrthum.

---

10) *Die Wirkung des Braunsteins als Entfärbungsmittel des Glases.*

Bekanntlich wird geringer Zusatz von Braunstein mit Erfolg als entfärbendes Mittel für Glassätze angewendet, welche ohne denselben ein grünes Glas geben würden. Diese Wirkung erklärt man gewöhnlich durch den Uebergang des Eisenoxyduls in Oxyd auf Kosten eines Theils Sauerstoff des Braunsteins, da die schwach gelbe Farbe des Eisenoxyds in dünnen Schichten nicht bemerkbar ist. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 112) glaubt aber, dass diese Erklärung nicht richtig sei, da andere oxydirende Mittel, wie Salpeter, nicht dieselbe Wirkung wie Braunstein haben, dass vielmehr das Manganoxydul durch seine eigne dem Glase mitgetheilte Farbe entfärbend wirke, indem das Grün des Eisenoxyduls durch das Roth des Manganoxyduls aufgehoben wird. Das geschieht auch, wenn man zu einer concentrirten Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls eine Lösung von $\dot{\mathrm{Fe}}\dddot{\mathrm{S}}$ oder FeCl in richtigem Verhältniss hinzufügt. Aehnlich verhält sich

bekanntlich eine Mischung von Nickel- und Kobaltoxydulsalzen, die nur einen schwachen Stich ins Blaue behält.

Es fragt sich also, ob ein reines Eisenoxydulglas mit Manganoxydulglas zusammengeschmolzen eine farblose Masse giebt.

---

11) *Ueber Santonin.*

(Aus einem Briefe des Herrn Oswald Hautz in Dresden an Erdmann.)

Berzelius rechnet das Santonin zu den Säuren und nennt es Santonsäure, Heldt dagegen (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXIII, 10) erklärt es für ein krystallisirtes Harz. Seit ich fand, dass das Santonin die Kohlensäure aus den wässrigen Lösungen ihrer Salze austreibt, muss ich der Berzelius'schen Ansicht den Vorzug geben.

Ich erhitzte 15 Grm. Santonin mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron in einem Kolben über der Spirituslampe zum Sieden, mit dem Kolben war eine Flasche mit Kalkwasser verbunden, um etwa entweichende Kohlensäure entdecken zu können. Nachdem das Sieden eingetreten war, sah man sehr bald eine Trübung entstehen, und, nach $\frac{1}{4}$stündigem Kochen, während sich das Santonin nach und nach vollständig gelöst hatte, fand sich eine bedeutende Fällung von kohlensaurem Kalk in der Vorlage. Im Kolben war die Natronverbindung entstanden, und, um auch das charakteristische Merkmal des Eingehens der Verbindung zu zeigen, die Flüssigkeit im Kolben färbte sich während der Lösung und bis zur vollständigen Lösung vorübergehend roth. Erst, nachdem die Flüssigkeit vollkommen klar geworden war, verschwand die rothe Färbung wieder (Heldt bemerkte diese Reaction nur bei Gegenwart von Weingeist [seine Abhandlung pag. 24], ich dagegen habe sie stets beobachtet, wenn ich weisses Santonin mit Basen und Wasser zusammenbrachte), und ich erhielt aus derselben durch Verdunsten Krystalle der Natronverbindung.

Wenn auch am Santonin durchaus keine Reaction auf

Lakmus wahrzunehmen ist, wenn auch die Natronverbindung alkalische Reaction besitzt (was übrigens beim kohlensauren Natron auch der Fall ist), wenn auch stets ein Ueberschuss von $NaOCO_2$ angewendet werden muss, um die NaOverbindung darzustellen, so ist doch die Eigenschaft, CO_2 auszutreiben, so bezeichnend, dass man das Santonin als Säure anerkennen muss. Das leichtlösliche santonsaure Natron empfehle ich übrigens dem ärztlichen Publikum statt des unlöslichen Santonins selbst zur Anwendung.

Heldt hat in seiner Abhandlung sich ausführlich über Harzbildung des Santonins ausgelassen. Santonin oder vielmehr Santonsäure geht in Gegenwart von Wasser in der Siedhitze, bei Einwirkung von Mineralsäuren (ich beobachtete dies Verhalten bei Gegenwart von Salzsäure) und ätzenden Basen (wie mir das Verhalten gegen Natronhydrat zeigte), theilweise in ein braunes Harz über, das alle die Eigenschaften zeigte, die Heldt angiebt; es ist beim Entstehen sehr klebrig, wird unter Wasser fest und nach und nach beim Kneten unter Wasser heller und bröcklich, verliert endlich seinen ganzen Zusammenhang; dasselbe Harz übrigens, das sich während der Darstellung des rohen Santonins aus dem Samen abscheidet. Die Darstellung geschieht hier nach der Cerutti'schen Angabe, durch Auskochen der Samen mit Kalkmilch und Fällen der concentrirten Fluida durch Salzsäure.

Für die Untersuchung der bei Destillation ätherischer Oele mit übergehenden sauren Wässer, die ich unter Ihrer Leitung begann, für Sie sammelnd, sättigte ich neulich das sauer reagirende Wasser, das bei der Destillation des Wurmsamenöls (zur Darstellung des Santonins wird der Samen vorher durch Destillation vom Oel befreit) mit übergeht, mit $NaOCO_2$. Beim Verdampfen der gebildeten Salzlösung bekam ich aus einer wasserhellen Lösung eine immer mehr sich färbende Flüssigkeit, und, da ich zur Trockne verdampfte, eine dunkelbraun gefärbte Salzmasse. Ich glaube fast, dass sich aus dem Oel Santoninharz gebildet hat.

12) *Ueber die bei der Destillation ätherischer Oele übergehenden sauren Wässer*

hat Herr O. Hautz (s. d. vorstehende Notiz) vor längerer Zeit eine Untersuchung begonnen, welche später fortgesetzt werden soll. Das Material hatte Herr Dr. Ficinus in Dresden durch Sättigen grosser Massen der Wässer mit kohlensaurem Natron und Eindampfen zur Untersuchung vorbereiten lassen.

Die concentrirten Salzlösungen wurden durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht oder zur Trockne verdunstet. Die Salze wurden durch Schwefelsäure zersetzt und destillirt, wobei zum Theil ölartig auf dem Wasser schwimmende Säuren erhalten wurden, deren Natur noch nicht vollständig festgestellt ist. Eine solche oder ein Gemenge mehrerer ölartiger Säuren wurde z. B. aus dem bei Destillation der römischen Camille (*Anthemis nobilis*) erhalten. Die hierbei erhaltene Säure, oder mindestens der Hauptbestandtheil des Gemenges mehrerer Säuren, lieferte ein sehr schön krystallisirendes Natronsalz und ein amorphes Barytsalz, das auf Wasser drehende Bewegung zeigt. Dagegen gab *Chamomilla vulgaris* bei der Destillation ein Wasser, dessen Säure wesentlich Essigsäure war. Das schön krystallisirte Barytsalz wurde zur Bestätigung der durch die Reactionen als solche dargethanen Essigsäure analysirt.

1) 391 Grm. verloren bei 100° 0,106 Grm. Wasser.

2) 282 Grm. des getrockneten Barytsalzes gaben beim Glühen 0,989 Grm. kohlensauren Baryt = 0,767 Baryt oder 59,82 p. C. Baryt.

Hiernach besteht das wasserfreie Barytsalz aus:

Baryt	59,8
Säure	40,2
	100,0

das wasserhaltige aus:

Baryt	55,88
Säure	37,58
Wasser	6,54

übereinstimmend mit der Formel des essigsauren Baryts $C_4H_3O_3 + BaO + HO$, welche fordert:

Baryt	56,0
Essigsäure	37,3
Wasser	6,6

Das Wasser von Majoranöl (*Origanum Majorana*) gab gleichfalls Essigsäure. Das schön krystallisirte Barytsalz wurde analysirt.

0,794 Grm. gaben bei 100° getrocknet 0,053 Wasser ab = 6,67 p. C.

0,740 Grm. getrocknetes Salz lieferten beim Glühen 0,571 Grm. kohlensauren Baryt = 0,443 Grm. Baryt oder 59,85 p. C.

In 100 Theilen:

	Gefunden.	Ber. nach $C_4H_3O_3$, BaO,HO.
Baryt	56,04	56,0
Säure	37,68	37,3
Wasser	6,28	6,6
	100,00	100,0

Wasserfrei:

	Gef.	Ber.
Baryt	59,8	60,0
Säure	40,2	40,0

E.

---

13) *Ueber die Analyse von Cement und Mörtel, so wie die Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde.*

(Aus einem Schreiben des Herrn Dr. Gunning in Utrecht an Erdmann.)

Herr Sainte Claire-Deville (dies. Journ. LXII, 81) will seine neue Methode der Analyse mittelst salpetersaurem Ammoniak zur Untersuchung der hydraulischen Kalke und Mörtel anwenden. Seit einigen Monaten mit der Untersuchung von Cement und Mörtel beschäftigt, hatte ich mir die Aufgabe gestellt, z. B. im Portlandcement den freien Kalk von den Silicaten zu trennen, und auf diese Art seine rationelle Zusammensetzung zu ermitteln. Schon längst hatte ich dafür die Anwendung von Ammoniaksalzen versucht, aber ich fand, dass die Kalk- oder Kalk-Thonerde-Silicate, welche im Portlandcement vorkommen, in Wasser nicht unlöslich sind und somit durch Ammoniaksalze unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt werden. Es ist leicht, diese Löslichkeit der Kalksilicate zu zeigen. Reibt man nämlich Pulver von frischem Portlandcement mit einem Ueberschuss von einer sehr schwachen Oxal-

säurelösung zusammen, so wird der freie Kalk in unlösliches oxalsaures Salz verwandelt, und bringt man nach einiger Zeit die Flüssigkeit auf ein Filter, so läuft eine klare kalkfreie und schwach saure Flüssigkeit ab. Wäscht man aber das auf dem Filter Zurückgebliebene mit Wasser aus, so trübt sich die Flüssigkeit im Augenblicke, wo die saure Reaction des Waschwassers aufhört. Das lösliche Kalksilicat (das durch die Oxalsäure nur theilweise zersetzt ist), geht durch's Filter und wird durch die Oxalsäure im Filtrat gefällt. Es ist somit unmöglich, durch Anwendung von Ammoniaksalzen die gestellte Aufgabe zu lösen, wenigstens in wässriger Auflösung. Seitdem habe ich alkoholische Lösungen von solchen neutralen schweren Metallsalzen, deren Säuren in Alkohol lösliche Kalksalze geben, anzuwenden versucht, und ich hoffe, dass entweder das Silbernitrat oder das Sublimat mir die gewünschten Dienste leisten wird. Die Anwendung des Alkohols verhindert zugleich jede chemische Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen des Mörtels.

Ferner hat eine Mittheilung des Herrn v. Kobell über die Trennung der Alaunerde vom Eisenoxyde (dies. Journ. LXII, 97) meine Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Diese Trennung bleibt immer eine missliche Sache. Aber ich glaube auf folgende Weise dieselbe sehr vereinfachen zu können. Ich theile die Flüssigkeit, aus welcher Al und Fe zu bestimmen sind, in zwei gleiche Theile, fälle den einen mit Ammoniak oder Schwefelammonium, filtrire, süsse aus, glühe und wäge das gemischte Präcipitat. Zu der zweiten Hälfte setze ich so lange neutrales weinsaures Kali oder freie Weinsäure, bis die Flüssigkeit durch Ammoniak nicht mehr gefällt wird. Setze ich jetzt Schwefelammonium zu, so wird das Eisen vollständig abgeschieden, aber die Alaunerde bleibt gelöst, weil das Aluminium auf nassem Wege keine Schwefelverbindung bilden kann. Der Gewichtsunterschied der beiden Präcipitate giebt mir die Menge der Alaunerde.

---

14) *Ueber die Acetontheorie.*

Von Chancel.

Ich lese so eben in den „*Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, April* 1853" eine interessante Mittheilung des Herrn Prof. Städeler über einige Verbindungen und Abkömmlinge des Acetons. Die Resultate des Hrn. Verfassers sind nichts Anderes als eine neue Bestätigung einer schon seit 1845 durch mich aufgestellten und in allen französischen und deutschen chemischen Zeitschriften veröffentlichten Theorie. Dieselbe ist bestimmt allen Chemikern bekannt, denn ich habe sie mehrmals in meinen spätern Arbeiten erwähnt, und man findet sie in Gmelin's Handbuch und selbst in andern kleinern deutschen Lehrbüchern aufgenommen. Im Jahre 1851 habe ich diese Theorie in einer mit meinem Freunde Professor Gerhardt gemeinschaftlich abgefassten Schrift noch weiter entwickelt, und wir haben in derselben unter andern folgende Verhältnisse hervorgehoben:

1. *Die flüchtigen Säuren der homologen Reihe* $C_{12}H_{12}O_4$ *deriviren von der Ameisensäure. Die Essigsäure ist Methylameisensäure.*

2. *Die diesen Säuren entsprechenden Acetone sind die Aether der Aldehyde. Das essigsaure Aceton ist Methylaldehyd; das Propion ist Aethyl-Propionaldehyd* u. s. w.

Dies sind, wie man sieht, genau die Grundsätze, welche Herrn Städeler bei seinen Versuchen geleitet haben, und es ist gewiss höchst auffallend, dass dieser Chemiker meiner Arbeit hierbei mit keinem Worte erwähnt, wodurch der Anschein entsteht, als wäre Er selbst der Urheber der in Frage stehenden Theorie.

Montpellier, im Juni 1854.

uren

suchung
die Ge-
er Salze
dass der
ure Kalk
ndern in
und zu
undenen

und sie
werden.
en, dass
und die
enz der

n Ergeb-
Wider-
Analysen

anzen am
beim Ein-
unter ver-
niger ver-
arallel an-
dengen in
erationen
einen ge-

Ich
Wissensch
theilung
dungen
Hrn. Ver
gung ein
in allen
schriften
allen Ch
meinen
Gmelin
schen L
ich diese
Gerhar
entwicke
gende V

1. *D*
riviren vo
säure.

2. *D*
der Aldel
Propion i

Dies
Herrn S
und es
meiner
der Ans
in Frage

Mor

LXXII.
Ueber das Vorkommen des kohlensauren Kalks in den Pflanzen.

Von

Payen.

(Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. tom. XLI, p. 164.)

Als Fourcroy und Vauquelin bei Untersuchung
: unorganischen Bestandtheile der Vegetabilien die Ge-
ıwart verschiedener, in der Hitze zersetzbarer Salze
chwiesen, glaubten sie annehmen zu müssen, dass der
den Aschen sich findende Kalk oder kohlensaure Kalk
: als solcher in den Pflanzen enthalten wäre, sondern in
rm von Salzen, welche in der Hitze zersetzt und zu
ıer mehr oder minder mit Kohlensäure verbundenen
se reducirt würden*).

Diese Meinung hat sich bis jetzt erhalten, und sie
ıien noch durch andere Umstände bestätigt zu werden.
nn behauptet man, wie dies Mehrere gethan haben, dass
: Gesammtheit der Pflanzensäfte sauer reagirt, und die
hlensauren Salze zersetzt, so ist die Präexistenz der
ztern in den Pflanzen nicht anzunehmen.

Ausserdem stand diese Ansicht weder mit den Ergeb-
ısen der Aschenanalysen de Saussure's in Wider-
:uch, noch mit den Resultaten der zahlreichen Analysen
rthier's**).

---

*) *Annal. du Muséum d'histoire naturelle, t. XIII, p. 1.*

**) Ich selbst habe nachgewiesen, dass das in den Pflanzen am
ıfigsten sich findende Salz oxalsaurer Kalk ist, welcher beim Ein-
hern kohlensauren Kalk giebt. Man beobachtet ihn unter ver-
iedenen Krystallformen in kurzen oder mehr oder weniger ver-
gerten Prismen, in Rhomboëdern, in Agglomerationen parallel an-
ander geschichteter Nadeln, von welchen man grosse Mengen in
und derselben Zelle findet, endlich in anderen Agglomerationen
ı Rhomboëdern oder Prismen, die strahlenförmig um einen ge-

Allein genaue mikroskopische Beobachtungen setzten mich in den Stand, im Jahre 1848 eine grosse Menge von Thatsachen bekannt zu machen, welche mit den Regeln, die wir bei den chemischen Reactionen in Contact gesetzter Körper beobachten, in Widerspruch stehen; ich konnte unter Umständen verschiedene oder entgegengesetzte Zustände der in zwei benachbarten Zellen der vegetabilischen Gewebe befindlichen Flüssigkeiten nachweisen; diese waren neutral oder alkalisch in der einen und sauer in der anderen, obgleich ihre dünnen Membranen merklich durchdringlich waren.

So sind alle Drüsen, welche die Blätter und Zweige des Eiskrautes (*Mesembryanthemum crystallinum*) umgeben, mit einer weissen durchsichtigen, deutlich alkalisch reagirenden Lösung von oxalsaurem Kali oder Natron angefüllt, während die Säfte in den darunter liegenden Geweben eine entschieden saure Reaction besitzen*).

Mehrere Species von Chara sondern in den leichten, peripherischen, schraubenartig um ihren röhrenförmigen Organismus gewundenen Geweben reichliche Concretionen von kohlensaurem Kalk ab, während bei andern in demselben Wasser vegetirenden Species, z. B. der *Chara translucens*, ähnliche Absonderungen nicht beobachtet werden können.

Meyen hat an vier Feigenarten**) kugelförmige Körperchen beobachtet, welche um einen Stiel gelagert waren, und er glaubte, dass dieselben von einer gummiartigen,

---

meinsamen Mittelpunkt gruppirt und abgestumpft oder durch Pyramiden zugespitzt sind. Der pektinsaure Kalk findet sich zwischen den Zellen verschiedener Gewebe.

*) Siehe *cinquième Mémoire sur les développements des végétaux (concrétions et incrustations minérales); par M. Payen, tom. IX. des Savants étrangers, p. 77* und *Annales des Sciences naturelles t. XVI. (Botanique); 1841 p. 321.*

Gay-Lussac hat die Gegenwart der löslichen oxalsauren Salze in dem Eiskraut beobachtet, und de Candolle giebt an, dass die Flüssigkeit in den Drüsen alkalisch sei, ohne jedoch die saure Reaction der Säfte in den darunterliegenden Geweben zu erwähnen.

**) *Ficus elastica Benghalensis, pisiformis* und *clusiaefolia.*

oberflächlich mit kohlensaurem Kalk bedeckten Masse gebildet würden. Ich habe jedoch nachgewiesen, dass sie aus einem lockern Gewebe bestehen, welches von sehr kleinen Zellen, die alle mit kohlensaurem Kalk angefüllt sind, gebildet wird.

Da die mineralischen Secretionen mit einem dünnen Häutchen überzogen sind, so begreift man, dass die durch die mineralischen Partikelchen aufgeblähten Behälter in der letzten Reihe der Zellen dieser kleinen kugelförmigen Körper, Warzen bilden, und dass die Körperchen im Durchschnitt gezahnt erscheinen.

Ich fand unter ähnlichen Bedingungen Concretionen von kohlensaurem Kalk in einem Gewebe, welches um einen Stiel von Cellulose gelagert war, in schwankenden Formen bei den Blättern aller Feigenarten, die ich untersuchen konnte, 18 an der Zahl*).

Aehnliche Concretionen habe ich in den Blättern anderer Pflanzen nachgewiesen; in den verschiedenen Gruppen der Familie der *Urticeen*, besonders in den *Celtis*, in *Conocephalus naucleiflorus;* ferner in den verschiedenen Arten von *Morus*, in *Parietaria officinalis*, *Urtica nivaea* (*Broussonetia papyrifera*), im Hopfen, Hanf etc.

Auch beobachtete ich den kohlensauren Kalk in den Früchten mehrerer *Celtis* (*Celtis orientalis*, *C. occidentalis*, *C. australis*, *C. cordata*), und zwar findet er sich hier in den Zellen der Gewebe der Kerne. Diesen wird durch die Mineralsubstanz eine so harte Consistenz ertheilt, dass man nicht einmal mit dem schärfsten Messer dünne Scheibchen von denselben abschneiden kann, ohne den Stahl schartig zu machen.

Hat man den kohlensauren Kalk durch Essigsäure oder verdünnte Salzsäure gelöst, so lassen sich die zwar noch

---

*) Diese sind ausser den genannten Species: *F. ferruginea*, *F. nymphaeifolia*, *F. carica*, *F. laurifolia*, *F. reclinata*, *F. Neumani nigida*, *F. religiosa*, *F. montana* (die Concretionen der letzteren finden sich in den kurzen Haaren der unteren Fläche), *F. scandens*, *F. glaucescens* und drei andere unbenannte Species aus den Gewächshäusern des naturhistorischen Museums.

festen, aber weniger compacten Kerne ohne Schwierigkeit anschneiden.

Betrachtet man dann das Gewebe, in welchem der kohlensaure Kalk abgelagert war, in sehr feinen Schnitten unter dem Mikroskop, so sieht man ein sehr feines Netz, welches an dem innern Theile jeder Zelle befestigt ist, deren Wände es bedeutend verdickt. Dieses Gewebe wird durch Jod orangegelb gefärbt.

Die Färbung, wie auch die Formen, verharren auf vielen Punkten, bis man durch Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure, welche die Wände der Zellen selbst zerstört, auf ihnen das charakteristische Kennzeichen der reinen Cellulose, nämlich eine lebhafte violette Färbung hervorbringt, welche allmählich verlöscht und nur orangefarbige oder braune Theilchen, die letzten Spuren stickstoffhaltiger organischer Substanzen, zurücklässt. In diesem Falle geht die Kalkabsonderung in dem Gewebe der Kerne noch vor sich und besteht neben den in dem Fleische der Frucht enthaltenen sauren Säften fort.

Die aus kleinen Kügelchen zusammengesetzte Mandel, welche fast die ganze Höhlung des Kerns ausfüllt, enthält eine grosse Menge einer öligen Secretion; ich habe durch Aether 0,48 ihres Gewichts im trocknen Zustande ausgezogen. Dieses Oel ist schwach gelblich und bleibt bei 20° C. flüssig.

Nach diesen verschiedenen Beobachtungen, die leicht zu wiederholen sind, indem man unter dem Mikroskop einige Reagentien einwirken lässt, könnte man glauben, dass sich die Gegenwart der in den Pflanzen präexistirenden kohlensauren Salze nur mittelst des Mikroskops nachweisen lasse, dass die Gewichtsmengen derselben zu gering seien, um auf experimentalem Wege bestimmt zu werden, und dass man sie mithin bei der Analyse bis zu einem gewissen Punkte vernachlässigen könne.

Allein ich habe versucht, die Menge des in einigen Pflanzenorganismen enthaltenen, kohlensauren Kalkes direct zu bestimmen, und über den Bau der den Früchten der *Celtis* angehörenden Organe, wie auch über die nähern

Bestandtheile ihrer verschiedenen Theile genaueren Aufschluss zu erlangen.

Als ich diese Versuche begann, waren die meisten Blätter schon gefallen, allein in einem Garten von Grenelle konnte ich die auf den Bäumen theilweise getrockneten Blätter von *Broussonetia papyrifera* und von dem schwarzen Maulbeerbaum noch sammeln. Das Austrocknen wurde vorsichtig, d. h. langsam, bei allmählich steigender Temperatur fortgesetzt, um so jede Infiltration saurer Säfte, die mit den Kalkabsonderungen in Berührung kommen konnten, zu vermeiden; ausserdem fand ich unter diesen geeigneten Umständen getrocknete Blätter vor, welche Peligot für seine Untersuchungen über die Ernährung und über die Produkte des Seidenwurms gesammelt hatte.

Diese verschiedenen, vollkommen getrockneten Blätter wurden fein zerstossen und gesiebt. Jede der Proben wurde gewogen in einen Ballon gebracht, welcher mit einem zum Auffangen und zur Bestimmung der Kohlensäure dienenden Apparat in Verbindung stand. Aus der Kohlensäure konnte leicht die äquivalente Menge des in den Blättern präexistirenden kohlensauren Kalkes berechnet werden.

In Folgendem findet man die Resultate dieses mit den Blättern vom schwarzen Maulbeerbaum, *Broussonetia papyrifera* und mehreren weissen Maulbeerbäumen angestellten Versuchs. Sie würden anders ausgefallen sein, wenn man junge Blätter angewendet hätte, da in diesen die Absonderung des Kalks möglicherweise noch nicht erfolgt wäre, ja es könnten sogar die zur Aufnahme desselben bestimmten Gewebe noch nicht vollkommen gebildet sein.

Bestimmung des in den Pflanzen präexistirenden kohlensauren Kalkes).*

	Angewendete Blätter (getrocknet).	Gewicht.	Erhaltene Kohlensäure.	Procente an Kohlens.	Aequivalente des kohlens. Kalkes.
		Gr.	Gr.		
1.	*Broussonetia papyrifera* Herbstblätter	6,210	0,025	0,40	0,90
2.	*Morus nigra* Herbstblätter	9,750	0,100	1,01	2,27
	Morus nigra Herbstblätter	37,800	0,415	1,09	2,30
3.	*Morus alba* Sommerblätter	25,000	0,045	0,18	0,41
	Morus alba Sommerblätter	25,000	0,050	0,20	0,45

Obige Tabelle zeigt, dass der Gehalt an normalem kohlensauren Kalk 4 bis 23 p. M. vom Gewicht der angewendeten, getrockneten Blätter, oder 4 bis 20 p. C. von der Totalmenge der in den Blättern enthaltenen Kalksalze beträgt. Diese auf der Waage ausgeführte Bestimmung stimmt also mit der Beobachtung unter dem Mikroskop überein, durch welche die Existenz des normalen kohlensauren Kalkes in den Geweben mehrerer Vegetabilien nachgewiesen wurde.

Noch leichter lässt sich der Beweis führen, wenn man die von der sauren, fleischigen Hülle befreiten Kerne mehrerer Celtisarten entweder ganz oder nachdem man

*) Poinsot und Wood haben mich bei diesen Bestimmungen unterstützt. Wir wollten durch eine approximative Bestimmung die mit den Blättern von *Morus alba* erhaltenen Resultate controliren, indem wir die aus 50 Gr. Blättern entweichende Kohlensäure in dreibasischem essigsauren Bleioxyd auffingen. Die so aufgefangene Kohlensäure wog 0,07 Gr., entsprechend 0,14 p. C. Kohlensäure oder 0,32 p. C. kohlensaurem Kalk, was mit obigem Resultat übereinstimmt, wenn man den Verlust an Kohlensäure bei dem letzteren Versuche in Betracht zieht.

vorsichtig im Schraubstocke zerbrochen und die in-
gende ölige Mandel entfernt hat, einem ähnlichen Ver-
che unterwirft.

Die Fragmente der Kerne, die fast ganz aus einem
t Kalktheilchen gefüllten, vegetabilischen Gewebe be-
ehen, geben bei der Behandlung mit Salzsäure, die mit
m 5- bis 10fachen Volum Wasser verdünnt ist, in der
ilte alle Kohlensäure ab.

Ich erhielt so aus den getrockneten Kernfragmenten
n *Celtis orientalis* 27 p. C. Kohlensäure, entsprechend
p. C. kohlensaurem Kalk*). Die Kerne von *Celtis cordata*
ben 28,1 p. C. Kohlensäure, entsprechend 63 p. C. koh-
nsaurem Kalk.

Das so vom kohlensauren Kalk befreite Gewebe der
erne gab bei Behandlung mit reiner Salzsäure (HCl, 6HO)
ch 1 p. C. kohlensauren Kalk mit Spuren von phosphor-
urem Kalk oder 2,75 p. C. vom Totalgewicht der inkrus-
ten Schalen ab.

Um zu ermitteln, in welchem Zustande sich die Kie-
lsäure in diesen Geweben befindet, äscherte ich Schnitte
n Kernen ein, welche zuvor von kohlensaurem und phos-
orsaurem Kalk befreit worden waren, und ich konnte
ter dem Mikroskop erkennen, dass die nicht gelöste Mi-
ralsubstanz (Kiesel oder Kieselsäure) dem im Innern
ler Zelle entwickelten feinen Gewebe angehörte. Die
ie Höhlung dieser Zellen ist nun ungefähr auf das
ittel des Durchmessers reducirt; die Wände waren durch
s Gewebe, deren äusserst kleine Zellen durch Kalk-
eilchen angefüllt waren, verdickt.

Es ist vielleicht noch erwähnenswerth, dass dieses
ewebe, welches zur Aufnahme der Mineralsecretionen
ent, eben so wie die Epidermis der Vegetabilien oder
e äussere Haut aus Cellulose, die mit Kieselsäure und
ckstoffhaltiger Substanz injicirt ist, besteht.

---

*) Die Mandeln derselben Früchte gaben nur 0,0364 Asche, welche
össtentheils aus löslichen Salzen bestand, und dem Wasser eine
alische Reaction ertheilte.

LXXIII.
Ueber die Zusammensetzung des Pollen.

Von

Fremy und **Cloëz.**

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. tom. XXV, p. 161.)

Die mit grösster Sorgfalt von Mohl, Brown, Payen, Decaisne und besonders von Fritzsche ausgeführten, mikroskopischen Beobachtungen beweisen, dass der Pollen keine einfache Verbindung ist; er besteht wesentlich aus äusseren Membranen, welche eine Substanz, die man Fovilla genannt hat, einhüllen.

Die Zusammensetzung der Fovilla scheint sehr complicirt zu sein; man findet in ihr eine dicke Flüssigkeit, ölige Tröpfchen, kleine körnige Körperchen und bisweilen Stärke.

Die Pollenkörner gewisser Pflanzen lassen ausserdem an ihrer Oberfläche eine fettige, harzige Substanz erkennen, welche die einzelnen Körnchen unvollkommen unter einander verbindet.

Um die Untersuchungen über den Pollen zu vervollständigen, schien es uns von Wichtigkeit, die Zusammensetzung sowohl der Membran an der Aussenseite der Körner als auch der fetten Körper, welche sich im Innern dieser Membran, oder an der Oberfläche finden, zu bestimmen; wir hielten es für nöthig, die näheren Bestandtheile des Pollens zu ermitteln, um so eine Vergleichung der chemischen Zusammensetzung desselben mit der anderer vegetabilischer Theile möglich zu machen. Dies ist der Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

Aeussere fettige Substanz des Pollen.

Wie wir schon erwähnten, sind die Pollenkörner oft von einer fettigen, fadenziehenden Substanz umgeben, durch welche sie untereinander zusammenhaften.

Die Untersuchung dieser Substanz war von Wichtigkeit. Nach Einigen sollte sie mit dem im Innern des Pollens befindlichen Oel gleiche Beschaffenheit besitzen; Andere meinten, sie sei aus einer unvollständigen Zersetzung der Zelle, in welcher sich der Pollen gewissermassen entwickelt habe, hervorgegangen. Offenbar musste die Analyse über die wahre Natur dieser Substanz Aufschluss ertheilen.

Wir haben unsere Versuche mit dem Pollen von *Lilium croceum* ausgeführt, welcher, wie man unter dem Mikroskop erkennt, eine grosse Menge der äussern fettigen Substanz enthält. Wir konnten dieselbe leicht mit Aether ausziehen, welcher sie augenblicklich löst, ohne den Pollen zu verändern.

Sie ist stark gelb gefärbt, fettig und fadenziehend, in Wasser unlöslich, in Alkohol, selbst in kochendem, wenig löslich. Es ist unmöglich, eine krystallisirbare Substanz aus ihr zu gewinnen; sie scheidet sich aus ihrer alkoholischen oder ätherischen Lösung stets in harzigem Zustande ab; sie verhält sich gegen Reagenspapier neutral, und besitzt oft einen sehr deutlichen Geruch nach Wachs. Alkalien verseifen sie schwer und immer nur unvollständig. Die Seife wurde durch eine Säure zersetzt und gab eine flüssige, der Oelsäure ähnliche Fettsäure.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

1.

Substanz	0,431
Wasser	0,467
Kohlensäure	1,257

Dem entsprechen in 100 Theilen:

Kohlenstoff	79,53
Wasserstoff	12,00
Sauerstoff	8,46
	100,00

2.

Substanz	0,267
Wasser	0,291
Kohlensäure	0,780

Dem entsprechen in 100 Theilen:

Kohlenstoff	79,65
Wasserstoff	12,09
Sauerstoff	8,26
	100,00

Dieser fette Körper kommt also hinsichtlich seiner Zusammensetzung einigen von Levy analysirten vegetabilischen Wachsarten ziemlich nahe.

Die den äusseren fetten Körper des Pollens gelb färbende Substanz wird an der Luft, unter dem Einflusse selbst des diffusen Lichts, sehr leicht zersetzt.

Demnach besitzt der äussere fette Körper des Pollens eine gewisse Aehnlichkeit mit dem gelben Wachs. Man darf ihn nicht als eine reine chemische Verbindung betrachten, denn er besteht offenbar aus einem gelben Farbstoff, einem fetten Körper, welcher Alkalien verseift, und einer andern fetten Substanz, welche der Einwirkung concentrirter Kalilauge widersteht.

Wir vermuthen, dass sich dieser Körper in manchen gelben Wachsen findet, und dass er ihnen die gelbe Farbe und ausserdem die plastischen Eigenschaften ertheilt.

Unwahrscheinlich ist es uns, dass dieser fette Körper ein Ueberrest der Hülle sei, welche anfangs den Blumenstaub enthielt, da dieser fette Körper hinsichtlich der Zusammensetzung mit den stickstoffhaltigen oder stickstofffreien Membranen, welche die Zellen bilden, in durchaus keiner Beziehung steht.

Uebrigens hat Decaisne schon durch anatomische Beobachtungen nachgewiesen, dass der äussere fette Körper des Pollen von der Zellensubstanz vollkommen unabhängig ist.

Untersuchung der nähern Bestandtheile des Pollens der Lilie.

Unsere Untersuchungen wurden vorzüglich mit dem Pollen der weissen und gelben Lilie ausgeführt, da uns diese in ziemlich grosser Menge zu Gebote standen.

Wir wollen hier nicht die Form dieses Pollens und die Natur seiner äusseren Membran und seiner Fovilla in Betracht ziehen, sondern nur die Veränderungen beschreiben, welche der Pollen der Lilie unter dem Einfluss der hauptsächlichsten Reagentien erleidet, und die Zusammensetzung der näheren Bestandtheile, die sich aus demselben ausziehen lassen, angeben.

Kaltes Wasser wirkt nicht merklich auf den Pollen der Lilie ein; beim Kochen aber färbt es sich gelb und nimmt eine gummiartige Substanz auf, nämlich Dextrin. Bei fortdauernder Einwirkung verwandelt sich das Dextrin in Glucose.

Dieser Versuch lässt an der Existenz der Stärke im Innern des Pollens nicht mehr zweifeln; übrigens ist dieselbe schon von Payen nachgewiesen worden. Wässrige Jodlösung bringt auf dem Pollen der Lilie die blaue Färbung nicht sogleich hervor; doch bald tritt sie durch Endosmose in die Stäubchen ein, dringt durch die äusseren Membranen, welche sie ungefärbt lässt, und reagirt alsbald auf die von den Membranen umschlossene Stärke.

Die Umwandlung der Stärke des Pollens in Dextrin und Zucker lässt vermuthen, dass im Innern des Pollenkorns ein activer Körper, ein Ferment enthalten ist, welches ähnlich wie das Diastas auf die Stärke wirkt.

Ausserdem ist das Vorhandensein einer löslichen, stickstoffhaltigen Substanz in dem Pollen unzweifelhaft; wir haben sie im wässrigen Auszug nachgewiesen, und ausserdem gefunden, dass beim Verdunsten immer eine dem Albumin oder mehr noch dem Caseïn ähnliche Substanz coagulirt. Diese Körper können offenbar die Zersetzung der Stärke herbeiführen.

Alkohol und Aether üben auf den noch unversehrten Pollen keinen Einfluss, wohl aber reagiren sie auf denselben, wenn er einige Stunden gerieben worden ist.

Während dieser mechanischen Operation färbt sich der Pollen gelb, nimmt ein fettiges Ansehen an und bringt dann wie ein ölhaltiges Samenkorn auf Papier Fettflecken hervor. Alkohol, oder noch besser Aether, entzieht dem so geriebenen Pollen eine beträchtliche Menge Oel, welches durch Verdunsten des Aethers leicht gewonnen werden kann.

Das Oel des Pollens besitzt alle Eigenschaften eines fetten Oels; es wird leicht verseift und unterscheidet sich dadurch von dem äussern fetten Körper des Pollens; seine Farbe ist schwach gelblich.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Oel	0,338
Kohlensäure	0,934
Wasser	0,392

Dem entsprechen in 100 Theilen:

Kohlenstoff	75,36
Wasserstoff	12,90
Sauerstoff	11,74
	100,00

Seine Zusammensetzung stimmt also mit der der eigentlich so genannten fetten Oele, die man aus öligem Samen gewinnt, überein.

Wird der Pollen durch kochendes Wasser, Alkohol und Aether erschöpft, so bleibt ein bedeutender Rückstand, der offenbar aus äusseren Membranen des Pollens und vielleicht aus einem Theil der Fovilla besteht, welche der Einwirkung der Lösungsmittel widerstand. Die Analyse dieses Rückstandes gab folgende Zahlen:

1,063 Grm. gaben 2,35 p. C. Asche, welche alkalisch reagirte und aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk bestand.

Substanz (nach Abzug der Asche)	0,370
Wasser	0,246
Kohlensäure	0,709

0,696 Grm. Substanz gaben bei 0° und 760 Mm. Druck 0,0754 Grm. Stickstoff. Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	52,25
Wasserstoff	7,38
Stickstoff	10,83
Sauerstoff	29,54
	100,00

Der noch so bedeutende Stickstoffgehalt dieses Rückstandes liess uns vermuthen, dass er eine eiweissartige Substanz enthalte. Er wurde daher wiederholt mit concentrirter Kalilauge behandelt, welche in der That eine in Alkalien lösliche, durch Säuren fällbare, stickstoffhaltige Substanz auszog.

Der Rückstand, welcher bei Behandlung mit Alkali blieb, wurde aufs Neue durch die Lösungsmittel gereinigt und analysirt.

[illegible] 1,71 p. C. Asche.

[illegible] (der Asche)	0,288
[illegible]	0,196
[illegible]	0,592

[illegible] bei 0° und 760 Mm. Druck [illegible]

[illegible] 100 Theilen:

[illegible]stoff	[illegible]
Wasserstoff	[illegible]
[illegible]stoff	[illegible]
[illegible]stoff	[illegible]
	100.00

[illegible] Mikroskop das An- [illegible] enthält demnach [illegible] und scheint von der [illegible]

[illegible] zu beweisen, dass [illegible] nicht aus Cellulose [illegible] selbst concen- [illegible] färbt, ohne sie [illegible] durch ihre grosse [illegible]

[illegible] Zusammensetzung der in Alka- [illegible] stickstoffhaltigen [illegible]

[illegible] die Resultate der Analyse [illegible] verändert worden sein [illegible]

[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]

[illegible] bei 0° und 760 Mm. Druck [illegible]

[illegible] procentische Zusam- [illegible]

[illegible]stoff	[illegible]
Wasserstoff	[illegible]
[illegible]stoff	[illegible]
[illegible]stoff	[illegible]
	100.00

Wir können diese Substanz nicht für rein halten, doch sieht man, dass sie sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung den eiweissartigen Stoffen nähert.

Es schien uns interessant, zu untersuchen, ob der Pollen anderer Pflanzen dieselbe Zusammensetzung besitzt, als der der Lilie. Wir haben daher den Pollen zweier Fichtenarten (*Pinus mughus* und *Pinus austriaca*) und zweier Rohrkolben (*Typha latifolia* und *Typha angustifolia*) analysirt. Unsere Untersuchungen über dieselben sind noch nicht beendigt, doch scheint uns aus den bereits gemachten Beobchtungen hervorzugehen, dass der Blumenstaub dieser Pflanzen, welcher der Form nach von dem der Lilie sehr verschieden ist, dieselbe Zusammensetzung besitzt. Wir haben auf die angegebene Weise Oel, Stärke, Dextrin, Glucose, Albumin, eine stickstoffhaltige, in Kali lösliche Substanz und Membranen, welche die Eigenschaften der an der Oberfläche des Pollens der Lilie befindlichen Membran besassen, ausgezogen. Wir glauben also, dass die näheren Bestandtheile, welche wir im Pollen der Lilie fanden, auch in den anderen Pflanzen enthalten sind.

So haben wir denn nachgewiesen, dass eine merkwürdige Analogie zwischen der Zusammensetzung des Pollens und der der öligen Samen besteht. In der That findet man in beiden mehr oder weniger stickstoffhaltige Membranen, Stärke, eine Art Diastas, eine grosse Menge fettes Oel und eiweissartige Substanzen.

Es ist interessant, die Dehiscenz und die Entwickelung des Pollenschlauchs, welche bis zu einem gewissen Punkte mit einem Keimungsphänomen verglichen werden kann, an einem Körper zu beobachten, welcher dieselbe Zusammensetzung als ein Samenkorn besitzt.

LXXIV.

Ueber den Schmelzpunkt und die Umwandlungen des Schwefels.

Von

B. C. Brodie.

(*Proceedings of the Royal Society Vol. VII.* No. 2. p. 24. März 1854.)

In den Lehrbüchern der Chemie giebt es verschiedene Angaben über den Schmelzpunkt des Schwefels. Die Zahlen in Gmelin's Lehrbuch wechseln von 104,5° bis 112,2° C.; aber von fünf Beobachtungen stimmen nicht zwei über diese anscheinend so einfache Thatsache überein. Offenbar ist es irgend eine Sonderbarkeit in Bezug auf diesen Schmelzpunkt, welcher die Ursache dieser abweichenden Resultate ist. Bei einigen Versuchen über allotropische Substanzen hatte ich Gelegenheit, diese Frage genauer zu erforschen, als es bisher geschehen ist, und habe dabei die Ursache dieser Abweichungen entdeckt.

Der Schmelzpunkt des Schwefels wechselt je nach seinem allotropischen Zustande. Dieser ändert sich leicht durch Hitze und stets ohne besondere Vorsichtsmassregeln durch Schmelzen. Daher ist die Temperatur, bei welcher der Schwefel schmilzt, verschieden von der, bei welcher er wieder erstarrt, oder bei welcher er, nachdem er geschmolzen war, wieder schmelzen wird.

Der Schmelzpunkt des oktaëdrischen Schwefels, wenn aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, ist 114,5° C. Aber diese Thatsache mag leicht übersehen worden sein wegen der Leichtigkeit, mit welcher dieser Schwefel, selbst wenn er unter seinem Schmelzpunkt erhitzt wird, in den Schwefel des schiefen rhombischen Systems übergeht. Wenn dieser Schwefel fein gepulvert auch nur sehr kurze Zeit zwischen 100° und 114,5° erhitzt wird, so findet jene Umänderung unvermeidlich statt; die Umwandlung grosser Krystalle erfordert längere Zeit.

An einem gewissen Punkt wird der Krystall undurchsichtig und bricht im Moment der Umänderung oft in Stücken. Ist in solch einem Krystall die Umwandlung entweder ganz oder theilweise vor sich gegangen, so ist sein Schmelzpunkt über 114,5°. Diesen Schmelzpunkt besitzen die aus Alkohol erhaltenen kleinen Schwefelkrystalle, welche deshalb zum octaëdrischen System gehören, obwohl ihre Winkel nicht messbar sind. Die Schwefelkrystalle aus Benzin schmelzen ebenfalls bei 114,5°. Die Krystalle aus Alkohol sind sehr klein, wandeln sich folglich so leicht um, dass sie Abweichungen darbieten, welche in mir den Zweifel erweckten, ob nicht Schwefel von beiden Formen unter ihnen vorhanden sei. Um dieses zu entscheiden, theilte ich eine bestimmte Anzahl ausgewählter Krystalle, und bestimmte den Schmelzpunkt der beiden Hälften desselben Krystalles. In mehreren Fällen entsprachen sich diese Schmelzpunkte nicht, was der Fall gewesen sein würde, wenn die Abweichungen von der verschiedenen Natur der Krystalle herrührten. Bei 114,5° geschmolzener Schwefel, dessen Temperatur nicht über 115° gestiegen ist, bleibt beim Erstarren eine Zeit lang vollkommen durchsichtig. Ueber diesen Punkt erhitzt wird er beim Erkalten mehr oder weniger undurchsichtig. Schwefel, welcher durch Erhitzen zwischen 100 und 114,5° umgewandelt ist, bekommt den beständigen Schmelzpunkt von 120° C., welcher der des schiefen prismatischen Schwefels ist. Wird so umgewandelter Schwefel so wenig als möglich über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so findet kein merklicher Unterschied zwischen dem Schmelzpunkt und dem Erstarrungspunkt statt. Um den beständigen Schmelzpunkt von 120° zu erreichen, muss die Umwandlung vollständig vor sich gegangen sein. War dieses nicht der Fall, so schmilzt der Schwefel bei irgend einem Grad zwischen 114,5° und 120°. Ist aber die Temperatur des geschmolzenen Schwefels über 120° gesteigert, so hat sich der Erstarrungspunkt geändert und kann selbst unter 114,5° liegen*). In diesem Falle ist

*) Dieses ist von Person beobachtet, welcher angiebt, dass der Schmelzpunkt des über 150° erhitzten Schwefels sich auf 112° oder

der Erstarrungspunkt nicht bestimmt, sondern hängt ab von der Temperatur, bis zu welcher der Schwefel erwärmt war und von der Art und Weise, wie er erkaltete. In meinen Versuchen wechselte er zwischen 118° und 111°. Der so erstarrte Schwefel beginnt ungefähr bei der Temperatur seiner Erstarrung zu schmelzen. Die Ursache dieser Abweichung springt in die Augen. Der über 120° erhitzte Schwefel besteht nämlich schon zum Theil aus zähem Schwefel und der Schmelzpunkt wechselt also je nach dem Gemisch beider Modificationen, so dass die Gegenwart des zähen Schwefels den Erstarrungspunkt erniedrigt. Inzwischen giebt es eine Grenze, jenseits welcher der Schmelzpunkt durch diese Beimischung nicht afficirt wird. Ich machte den Versuch, bis zu seinem Siedepunkt erhitzten Schwefel in Wasser von verschiedenen Temperaturen auszugiessen und den Schmelzpunkt des wieder erhärteten Schwefels zu bestimmen, Fünf verschiedene Proben, von denen jede bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff eine verschiedene Menge unlöslichen Schwefels gab, hatten den Schmelzpunkt von 112°. Dieser Schwefel wird vor dem Schmelzen durchsichtig und geht wieder in die zähe Modification über.

Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel hat einen Schmelzpunkt beträchtlich über 112°, den ich aber mit Genauigkeit zu bestimmen nicht im Stande war. In ein Wasserbad von 100° hatte ich Röhren gestellt, welche Stücke der drei bestimmten Varietäten des Schwefels enthielten. Nach kurzer Zeit fand ich den unlöslichen Schwefel, für den ich einen so hohen Schmelzpunkt angegeben habe, deutlich geschmolzen. Der octaëdrische Schwefel war undurchsichtig geworden und an den Ecken abgerundet; der andere war anscheinend unverändert. Fernere Untersuchungen überzeugten mich, dass die Ursache für das Schmelzen des unlöslichen Schwefels in dem Uebergang desselben in eine andere Modification lag, und dass

110° erniedrigt. Er sagt, dass, wenn sorgfältig erhitzt wird, das Thermometer während der Krystallisation beständig auf 115° steht. Dieses habe ich nicht richtig gefunden.

dieser Uebergang von einer zum Schmelzen des Schwefels hinreichenden Wärmeentwicklung begleitet war. Der so umgewandelte unlösliche Schwefel bleibt durchsichtig und ist vollkommen in Schwefelkohlenstoff löslich.

In chemischen Lehrbüchern schreibt man das Mattwerden des geschmolzenen Schwefels beim Erstarren der Umwandlung desselben aus schiefem prismatischen in octaëdrischen Schwefel zu. Derselben Ursache misst man auch die Wärmeentwicklung bei, welche im festen Schwefel unmittelbar nach dem Erkalten beobachtet ist. Dafür aber sind nicht hinreichende Gründe vorhanden, und einige meiner Beobachtungen sprechen entschieden dagegen; denn:

1) die Veränderung tritt ein nach der entgegengesetzten Seite hin, so dass aus octaëdrischem prismatischer Schwefel wird, selbst bei Temperaturen, wobei der Schwefel matt wird,

2) der Schmelzpunkt des matten Schwefels fällt zu nahe mit seinem Erstarrungspunkt zusammen, als dass man muthmassen könnte, jene Veränderung habe Platz gegriffen. Zieht man geschmolzenen und matt gewordenen Schwefel mit Schwefelkohlenstoff aus, so findet man beständig Spuren unlöslichen Schwefels dabei, selbst wenn man mit grösster Vorsicht Temperaturerhöhung vermieden hat. Diese Undurchsichtigkeit scheint mir auf Rechnung der Erhärtung des zähen Schwefels zu kommen und der daraus folgenden Ablagerung von undurchsichtigem in den Poren des Krystalls. Die Ursache der Wärmeentwicklung aber vermuthe ich in Folgendem: Bekanntlich wird das Mattwerden verzögert, wenn Schwefel in kaltes Wasser gegossen wird; derselbe ist dann zuerst zähe und durchsichtig, und wird er nach einiger Zeit fest und undurchsichtig. Nach der gewöhnlichen Ansicht ist der so entstandene harte Schwefel die feste Gestalt des zähen, in demselben Sinne, wie Eis festes Wasser ist. Mir scheint es aber wahrscheinlicher, dass die Umänderung, welche beim Erstarren eintritt, eine allotropische Umwandlung des zähen Schwefels in unlöslichen und eine der andern Modificationen ist. Wenn Schwefel allmählich erkaltet, so tritt

22*

diese Veränderung schnell ein und ist wie andere ähnliche Umwandlungen von merklicher Wärmeentwicklung begleitet. Wird aber der Schwefel gehärtet, so tritt die Veränderung sehr langsam ein, und man bemerkt die Wärmeentwicklung nicht. Diese Ansicht wird durch eine Thatsache bestätigt, welche ich entdeckt, dass nämlich der zähe Schwefel eine andere feste Form besitzt. Ich habe gefunden, dass, wenn bei hoher Temperatur geschmolzener Schwefel plötzlich einer intensiven Kälte — in fester Kohlensäure und Aether — ausgesetzt wird, er nicht zähe sondern hart und völlig durchsichtig wird. Steigert sich nachher die Temperatur bis zur gewöhnlichen der Luft, so wird der Schwefel weich und elastisch. Dieses scheint daher wahrscheinlich die wahre feste Gestalt des zähen Schwefels zu sein.

LXXV.

Neue Untersuchungen über die Metalle, welche das Platin begleiten.

Von

E. Frémy.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 1008.)

Die Untersuchungen über die Säuren der Metalle und über die Hydrate ihrer Oxyde, welche ich vor einigen Jahren veröffentlicht habe, bilden einen Theil einer ausführlichen Arbeit, in welcher alle Sauerstoffverbindungen der Metalle nach und nach revidirt werden sollen, um die Lücken, welche sich in der Kenntniss derselben noch finden, auszufüllen.

Schon lange hatte ich die Absicht, von diesem Gesichtspunkte aus die verschiedenen Oxyde der Metalle welche das Platin in seinen Erzen begleiten, zu untersuchen. Allein die Seltenheit des Materials gestattete mir bis jetzt nicht, die begonnene Arbeit zu vollenden.

Die Platinfabrikanten Démoutis und Chapuis hatten jedoch die Güte, alle Produkte, die mir bei meinen Untersuchungen dienlich sein könnten, zu meiner Disposition zu stellen.

Frühere Untersuchungen hatten mir gezeigt, dass die Rückstände des Platinerzes eine schwankende Zusammensetzung besitzen, und bei einer weiteren Behandlung ungleiche Produkte geben. Ausserdem ist bekannt, dass die Begleiter des Platins schwer zu isoliren sind, und dass die Eigenschaften ihrer Lösungen nicht constant sind. So hat Claus in den letzten Jahren nachgewiesen, dass die Iridiumsalze immer Ruthenium enthalten, und ich selbst habe gefunden, dass die Eigenschaften der Rhodiumsalze oft von denen, welche Berzelius angiebt, abweichen.

Ich glaubte daher vor Allem die verschiedenen Rückstände der Platinerze genau analysiren, und eine Methode ausfindig machen zu müssen, durch welche die verschiedenen, dem Platin beigemengten Metalle leicht getrennt werden könnten. Ich denke das vollständig erreicht zu haben.

Aus meinen Analysen geht hervor, dass die Platinrückstände hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in drei Classen zerfallen.

1) Der *pulverförmige* Rückstand ist ein Gemenge von Iridium und Rhodium; man gewinnt ihn aus den mit Eisen gefällten, sauren Lösungen, und er enthält nur geringe Mengen Osmium. Die Metalle, welche diesen Rückstand bilden, haben sich in Königswasser mittelst des Platinchlorids aufgelöst.

2) Der allbekannte Rückstand in *Flittern*, welchen man fälschlich Iridium-Osmium nennt, ist eine Verbindung von Iridium, Ruthenium, Rhodium und Osmium; das Rhodium ist in diesen Flittern nur in geringer Menge vorhanden.

3) Der dritte Rückstand, welchen ich den *körnigen* nennen will, besteht wesentlich aus Rhodium, Osmium und Iridium.

Zur Gewinnung des Rhodiums eigneten sich die pulvrigen und die körnigen Rückstände; zur Darstellung des Iridiums können alle drei dienen. Das Ruthenium

kann man nur aus dem in Flittern leicht erhalten, und das Osmium lässt sich vorzüglich aus dem körnigen und aus dem in Flittern abscheiden.

Die Methode, nach der ich die Rückstände des Platinerzes behandle, ist von derjenigen, welche ich früher beschrieben habe, völlig verschieden; sie beruht theils auf der grossen Beständigkeit des Rutheniumoxyds, theils auf der merkwürdigen Aehnlichkeit des Osmiums mit dem Arsenik. Ich gebe in Folgendem das Verfahren an, dessen ich mich z. B. bei Behandlung des Rückstandes in Flittern bediene.

Das Rutheniumoxyd verträgt die Rothglühhitze, ohne sich zu zersetzen, und das Osmium erleidet unter der Einwirkung des Sauerstoffs eine vollständige Röstung, indem es wie Schwefel und Arsenik eine flüchtige Säure bildet. Ich glaubte daher, dass die Rückstände von Platinerz, einem Röstprocesse unterworfen, dieselbe Zersetzung erleiden müssten, wie die metallischen Schwefel- und Arsenikverbindungen. Der Versuch bestätigte meine Erwartung vollständig und gab ein sehr interessantes Resultat; denn durch die Röstung des Rückstandes erhielt ich nicht nur eine grosse Menge sehr reiner Osmiumsäure, sondern auch sehr deutliche Krystalle von Rutheniumoxyd, welche bisher noch nicht beobachtet worden sind.

Ohne mich durch eine genaue Angabe der Massregeln, die ich zur Regulirung des Röstprocesses anwenden musste, aufzuhalten, will ich den Apparat beschreiben, welcher lange Zeit in meinem Laboratorium angewendet wurde, und dessen man sich gegenwärtig auf meine Veranlassung in der Werkstätte von Démoutis und Chapuis bedient. Mittelst desselben werden wir uns bis jetzt noch wenig bekannte Produkte darstellen können, die mancher interessanten Anwendung fähig sind.

Ich glaubte lange Zeit, dass sich die Röstung des Rückstandes nur im Sauerstoffstrome ausführen lasse, allein gegenwärtig nehme ich sie mit atmosphärischer Luft vor. Dieselbe befreie ich von den organischen Substanzen, indem ich sie durch eine Röhre leite, welche mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält. Der Rückstand von

Platin wird bis zum Rothglühen erhitzt und in eine Porzellan- oder besser in eine Platinröhre gebracht. Die Luft wird mittelst eines gewöhnlichen Aspirators durch Ausfliessen von Wasser in den Apparat gesogen. Die Röhre ist mit einer Reihe von Glasballons in Verbindung gesetzt, in welchen sich die Osmiumsäure condensirt; ausserdem enthält sie in dem Theile, welcher aus dem Ofen hervorragt, und welcher mit den Ballons in Verbindung gesetzt ist, einige Porzellanstücken, welche sich während der Operation mit schönen Krystallen von Rutheniumoxyd überziehen; dasselbe ist zwar nicht flüchtig, wird aber von den Dämpfen der Osmiumsäure mit fortgerissen. Die atmosphärische Luft, welche die Ballons durchstrichen hat, und mit Dämpfen von Osmiumsäure gesättigt ist, wird durch Kalilösung geleitet und tritt dann in den Aspirator. Das so gebildete osmiumsaure Kali wird mit einigen Tropfen Alkohol behandelt und in Kaliumosmit verwandelt, welches krystallisirt und in mit Alkohol versetztem Wasser unlöslich ist.

Die Röstung bietet weiter keine Schwierigkeit und liefert folgende Produkte: 1) sehr reine Osmiumsäure, deren Menge oft über 40 p. C. vom angewendeten Platinrückstand beträgt; 2) Kaliumosmit, aus welchem sich das metallische Osmium und die Derivate desselben nach einer früher von mir beschriebenen Methode leicht darstellen lassen; 3) krystallisirtes Rutheniumoxyd; 4) eine Legirung von Iridium und Rhodium, welche in der Röhre zurückbleibt.

Die eben beschriebene Operation ist nicht allein wegen der Darstellung der Osmiumsäure und des Rutheniumoxyds, welche bisher nur schwierig erhalten werden konnten, von Wichtigkeit, sondern sie zeigt auch, dass sich das Osmium in allen seinen Eigenschaften von den übrigen Metallen, welche das Platin begleiten, entfernt, und dass es in den Platinerzen dieselbe Rolle spielt, wie das Arsenik in den metallischen Arsenikverbindungen.

Man kann nun voraussehen, dass sich das Osmium mit Wasserstoff verbinden wird, und dass es, ähnlich dem Arsenik und dem Phosphor, in organische Moleküle ein-

treten und Verbindungen, die den neu entdeckten analog sind, eingehen kann.

Ich habe von diesem Gesichtspunkte aus einige Untersuchungen vorgenommen, deren Resultate ich später mittheilen werde; gegenwärtig begnüge ich mich, die Existenz einer Säure anzuzeigen, welche mehr Sauerstoff als die Osmiumsäure enthält, und welche sich bildete, als ich osmiumsaure Salze der Einwirkung des Sauerstoffs und oxydirender Verbindungen unterwarf. Wenn dieser Säure, wie mir einige Analysen zu beweisen scheinen, die Formel OsO_5 zukommt, so wäre die Reihe der Oxyde des Osmiums:

$$OsO;\ Os_2O_3;\ OsO_2;\ OsO_3;\ OsO_4;\ OsO_5,$$

sie würde also mit denen des Stickstoffs, Phosphors und Arseniks unverkennbare Analogie besitzen.

Die neue Säure ist wenig beständig und bildet mit Kali und Natron dunkelbraune Salze, welche in alkoholischen Flüssigkeiten krystallisiren können.

Ich gab oben an, dass bei der Röstung des Rückstandes eine Legirung von Iridium und Rhodium zurückbliebe; dieselbe ist oft mit Rutheniumoxyd gemengt, welches durch die Dämpfe der Osmiumsäure nicht mit fortgerissen wurde, und enthält noch Spuren von Osmium.

Ich entferne zunächst das Rutheniumoxyd, indem ich den Rückstand mit geschmolzenem Kali erhitze; dadurch wird das Metalloxyd aufgelöst. Darauf trenne ich das Iridium von dem Rhodium nach folgender Methode, welche von der von Wöhler angegebenen wenig abweicht.

Ich erhitze die Legirung mit 4 Theilen Salpeter; die Masse wird in kochendem Wasser gelöst, aus welchem sich beim Erkalten oft schöne, oktaëdrische Krystalle von osmigsaurem Kali (Osmite) in grosser Menge ausscheiden. Der Rückstand wird mit Königswasser behandelt, wodurch das Iridium in Chlorür verwandelt wird; dieses verbindet sich sofort mit dem Chlorkalium und bildet ein Doppelsalz, das sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten krystallisirt. Der unlösliche Rückstand wird mit Kochsalz gemischt, und in der Rothglühhitze mit einem Strom trocknen Chlorgases behandelt. Es bildet sich ein

Doppelsalz von Chlornatrium und Chlorrhodium, welches in Wasser löslich ist und sich aus seinen Lösungen in violetten, oktaëdrischen Krystallen ausscheidet, die oft eine beträchtliche Grösse erreichen.

Die so einfache Darstellung der Salze des Rhodiums wird gestatten, die Untersuchungen dieses Metalls zu vervollständigen. Dasselbe zeichnet sich aus durch seine Unlöslichkeit in Königswasser, durch seinen silberähnlichen Glanz, durch die Schönheit seiner krystallisirenden Verbindungen und besonders durch seine Aehnlichkeit mit Platin und Iridium.

Die Rhodiumsalze geben bei der Behandlung mit Ammoniak Doppelsalze, in denen die quaternäre Base die Elemente von Ammoniak und Rhodiumoxyd enthält; sie krystallisiren leicht und entsprechen den unter gleichen Umständen sich bildenden Platin-, Palladium- und Iridiumsalzen.

Alle diese neuen Thatsachen werde ich in einer zweiten Mittheilung näher erörtern. Der Zweck dieser Notiz war einzig, eine Methode anzugeben, nach der man die seltenen Metalle, welche sich in den Rückständen der Platinerze befinden, mit Leichtigkeit gewinnen kann.

LXXVI.

Neue Fundstätte von Meteoreisen.

Von

Ch. U. Shepard.

(Sillim. Amer. Journ. 2. Ser. Vol. XVII, p. 325.)

1. *Tazewell*, Grafschaft Clairborne, Tennessee.

Dieser Meteorit wurde nach Prof. J. B. Mitchell's Angaben im April 1853, ungefähr 10 Meilen westlich von Tazewell, Grfsch. Clairborne in Tennessee entdeckt. Er wog ungefähr 60 Pfund, hatte sehr unregelmässiges Aus-

sehen und silberweissen Glanz. Das Stück, welches der Verf. erhielt, hatte die Gestalt einer dreiseitigen Pyramide mit abgestumpften Ecken, und zeigte Spaltungsrichtungen. Die äussere Fläche hatte nur einen sehr dünnen bräunlichschwarzen erdigen Ueberzug. Das Eisen ist sehr krystallinisch, äusserst zäh und hält auf frischer Fläche seinen Glanz sehr lange an der Luft. Spec. Gew. = 7,30. Die Widmannstädt'schen Figuren liessen sich sehr schön daran hervorbringen.

Der Meteorit löste sich sehr träge in Salzsäure unter Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoff und zwar nur theilweis. Von 26,5 Grm. blieben 1,16 Grm. zurück in der Gestalt von eisengrauen glänzenden Schuppen, die sehr magnetisch waren und leicht in heisser Salpetersäure sich lösten bis auf einen kleinen, metallischen Rückstand, der nur in Königswasser löslich war. Letzterer war höchst wahrscheinlich *Partschit*, die krystallinischen Schuppen bestanden ohne Zweifel aus *Schreibersit*.

Von den Bestandtheilen des Meteoreisens wurde nur Nickel (mit Ausschluss des im Schreibersit und Partschit enthaltenen) quantitativ bestimmt und es ergaben sich davon 12,10 — 13,05 p. C. Sonst enthielt dasselbe ausser Eisen noch Kupfer und Chrom.

2. *Haywood*, Grfsch., Nord-Carolina.

Dieses Eisen erhielt der Verf. von T. L. Clingman mit der Bemerkung, dass es an einem nicht näher bezeichneten Ort der Grfsch. Haywood gefunden sei.

In dem sehr krystallinischen Stück, welches an einer Seite polirt war, finden sich unregelmässige Adern eines schwarzen Minerals, welches von Säuren nicht angegriffen wurde und alle Eigenschaften des Magnetit besass. Es besass den äussern Charakter des Braunauer Meteoreisens, nur hatte es feine vertiefte Linien oder Gruben, die meist unter rechtem Winkel auf einander stiessen. Spec. Gew. 7,419. Es löst sich in Salzsäure ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff und enthält ausser Eisen Nickel, Chrom und Phosphor.

3. Grfsch. *Union* in Georgia.

Es wurde von Herrn Freeman in Grfsch. Union gefunden und wog ungefähr 15 Pfund. Das Stück, welches der Verf. erhielt und $1^1/_{16}$ Pfund wog, ist an drei Seiten mit blättrigem Eisenoxydhydrat überzogen, während die beiden andern Seiten anscheinend frischen Bruch, aber keinen metallischen Glanz zeigten, sondern das Aussehen grobkörnigen Granats (Colophonits) oder Coccoliths (Pyroxens) hatten. Es ist von cylindrischen oder nadelförmigen Massen Eisenkies durchsetzt.

Polirt hat es fast silberweissen Glanz und giebt mit Säuren keine Widmannstädt'schen Figuren, sondern eine Reihe gewebeähnlicher Maschen oder eine bunte, landkartenähnliche Zeichnung. Spec. Gew. = 7,07. Ein von Eisenkies möglichst freies Stück enthielt 3,32 p. C. Nickel, Spuren von Phosphor, Kobalt, Magnesium und Calcium und war reich an Chrom.

4. *Meteoreisen (?) von Long creek*, Grfsch. Jefferson in Tennessee.

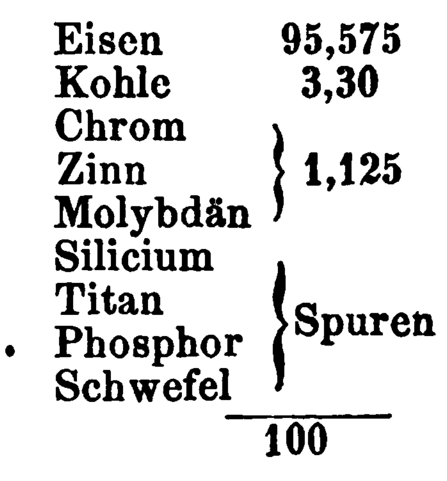
Die erhaltene Masse wurde von Richter J. Peck in Oakland (Ost-Tennessee) an den Verf. geschickt und wog $2^1/_2$ Pfund. Sie hatte ein oval plattes Aeussere und sah aus, als wenn sie einerseits von einer grössern Masse abgebrochen, andererseits schon erhitzt und gehämmert sei. Es ist meist gleichförmig mit einer $^1/_{20}$ Zoll dicken Lage von Eisenglanz überzogen, der oft $^1/_2$ Zoll weit in die Masse eindringt. Zeigt körniges Aeussere wie gewisse schwarze Chlorite oder Graphite, ist sehr brüchig und hat auf dem Bruch keinen metallischen Glanz. Hie und da finden sich in der Masse metallische Kugeln mit plattem Aeussern, die sich aber von der übrigen Masse nicht unterscheiden.

Spec. Gew. = 7,43. Polirt dunkel eisengrau, unvollkommen metallisch-glänzend. Säuren enthüllen keine krystallinische Textur. Löst sich leicht in Salzsäure mit Spuren von Schwefelwasserstoffentwicklung. Dabei scheidet sich

ein graphitähnliches Mineral aus, welches Titan und Silicium enthielt und ein spec. Gew. von 3,30 hatte.

Die salzsaure Lösung gab mit Schwefelwasserstoff einen gelbbraunen Niederschlag, welcher mit concentrirter Salpetersäure ein weisses unlösliches Pulver und eine Lösung lieferte, in welcher Molybdän sich fand.

Das Eisen mit Ausschluss des Ueberzugs von Eisenglanz bestand aus:



Eisen	95,575
Kohle	3,30
Chrom	
Zinn	1,125
Molybdän	
Silicium	
Titan	Spuren
Phosphor	
Schwefel	
	100

LXXVII.

Meteoreisen aus der Grafschaft Putnam, Georgia.

J. E. Willet theilt über dieses im Staat Georgia zuerst gefundene Eisen Folgendes mit (Sillim. J. 2. Ser. XVII, p. 331).

Es lag in einem bebauten Feld und wurde für das schwarze Gestein der dortigen Gegend gehalten, bis es Herr Cogburn, der Besitzer des Feldes, zur Schmiede bringen liess. Es zeigte sich aber so unbearbeitbar, dass er es wieder bei Seite warf, bis es von Willet erbeten wurde.

Das Stück besteht aus einer dreiseitigen Pyramide mit unregelmässigen Flächen, ist überkleidet mit Magneteisenstein (vom Glühen) und zeigt an abgerissenen Ecken die krystallinische Structur, welche noch deutlicher an polirten Stellen in den Widmannstädt'schen Figuren hervor-

tritt, wenn man Salpetersäure einwirken lässt. Die polirte Fläche ist einförmig, ohne Merkmale, ausser wenigen Flecken.

Salzsäure entwickelt mit dem erhitzten Eisen schnell Wasserstoffgas, neutrales schwefelsaures Kupferoxyd wird nicht durch das Metall gefällt, aber angesäuertes. Schwefelsäure wirkt nicht auf die Fläche ein.

Prof. Shepard fügt folgende Notizen nebst Analyse zu den obigen Mittheilungen:

Das Meteoreisen von Putnam hat die grösste Aehnlichkeit mit dem von Texas, zeigt dieselben Gestalten (Dreiecke und schiefwinklige Parallelogramms). Es spaltet sich zufolge einer bemerkenswerthen Zerklüftung in tetraëdrische und rhomboëdrische Bruchstücke, hat ein spec. Gew. von 7,6 und besteht in 100 Th. aus:

Eisen	89,52
Nickel m. Spuren v. Kobalt	8,82
Zinn, Phosphor, Schwefel, Magnesium und Calcium	1,66
	100

LXXVIII.

Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Fette und der fetten Säuren.

Von

Heintz.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Herr H. Rose berichtete in der Sitzung der Berliner Akademie vom 4. Mai v. J. über eine Arbeit des Herrn Heintz, diesen Gegenstand betreffend, Folgendes:

In einer Reihe früherer Untersuchungen hat derselbe nachgewiesen, dass zwar die Folgerung aus den Arbeiten von Chevreul, dass durch Verseifung der Fette mit Hülfe kaustischer Alkalien auf der einen Seite fette Säuren,

auf der anderen Glycerin oder andere indifferente Stoffe entstehen, vollständig unbestreitbar ist, dass aber die Natur der fetten Säuren, welche dabei entstehen, nicht richtig erkannt war. Es folgt aus derselben, dass darin neben Oelsäure die Säuren der Essigsäurereihe, die durch die Formel $C_nH_nO_4$ ausdrückbar sind, vorkommen, wie man dies allerdings auch früher angenommen hatte, dass aber von diesen Säuren diejenigen, bei denen *n* eine nicht durch 4 theilbare Zahl ist, in den Verseifungsprodukten der Fette fehlen. Namentlich ist dadurch die Nichtexistenz der Margarinsäure ($C_{34}H_{34}O_4$) als chemisch reine Substanz erwiesen worden.

In seiner neuesten Arbeit zeigt Herr Heintz, dass auch der Wallrath keine anderen fetten Säuren bei seiner Verseifung liefert, als solche, die durch die allgemeine Formel $C_{4n}H_{4n}O_4$ (n = ganze Zahl) ausgedrückt werden können. Die früher von ihm darin angenommene Cetinsäure ($C_{30}H_{30}O_4$) und Cocinsäure ($C_{26}H_{26}O_4$) sind Gemische gewesen von mindestens zwei der fetten Säuren des Wallraths. Ausser der Stearinsäure ($C_{36}H_{36}O_4$) und Palmitinsäure ($C_{32}H_{32}O_4$), deren Vorkommen in den Wallrathsäuren durch ihn schon früher nachgewiesen worden ist, sind noch zwei andere Säuren daraus im chemisch reinen Zustande gewonnen worden. Diese sind die Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$ und die Laurostearinsäure $C_{24}H_{24}O_4$. Das Mittel, durch welches dies gelungen ist, war die Methode der partiellen Fällung, verbunden mit der Methode der Umkrystallisation, über deren speciellere Ausführung schon früher der Akademie Mittheilung gemacht worden ist.

Die Myristinsäure ist bisher im reinen Zustande noch nicht bekannt gewesen, denn Playfair, der ihrer zuerst Erwähnung gethan hat, giebt ihr den Schmelzpunkt 49° C., während sie bei 53,9° C. schmilzt. Nach dem Erstarren gleicht sie der Palmitinsäure vollkommen. Sie erscheint wie diese schuppig krystallinisch. In Alkohol ist sie jedoch leichter löslich, und krystallisirt aus dieser Lösung in perlmutterartig glänzenden Blättern. Die Analyse der Säure selbst, so wie des Silber-, Blei-, Kupferoxyd-, Baryterde- und Magnesiasalzes führen übereinstimmend zu der Formel

$C_{28}H_{27}O_3 + RO$. Die Athyloxydverbindung (Myristinsäureäther) schmilzt bei 13,5° C., krystallisirt in der Kälte sehr schön und löst sich in heissem Alkohol leicht auf. Sie besteht aus $C_{28}H_{27}O_3 + C_4H_5O$.

Die Laurostearinsäure, die Marsson aus dem Lorbeeröl, Sthamer aus dem Fett der Pichurimbohnen, Görgey aus dem Cocossnusöl dargestellt hat, schmilzt etwas schwerer, als diese Chemiker angeben. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 43,6° C. Sie ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt nur bei niederen Temperaturen aus dieser Lösung theilweise heraus. Sie ist durchscheinend aber doch schuppig krystallinisch und besteht aus $C_{24}H_{23}O_3 + HO$, wie dies sowohl die Analysen der Laurostearinsäure selbst, als auch die des Silber-, Bleioxyd- und Baryterdesalzes darthun.

Schon Gottlieb war darauf aufmerksam geworden, dass die Stearinsäure mit Margarinsäure in gewissen Verhältnissen gemischt einen niedrigeren Schmelzpunkt annehmen kann, als selbst letztere Säure. Da diese nach Hr. Heintz früheren Untersuchungen ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure ist, so muss jene Eigenthümlichkeit auch dem Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure eigen sein, was in der That der Fall ist, da ja die Margarinsäure selbst nichts anderes ist, als ein leichter als die Palmitinsäure schmelzendes Gemisch dieser Säure mit Stearinsäure. Hr. Heintz hat jedoch gefunden, dass je zwei beliebige fette Säuren Gemische bilden können, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, als selbst die am leichtesten schmelzbare Säure im reinen Zustande. Derselbe hat Tabellen entworfen, welche die Schmelzpunkte und die Art des Erstarrens, der in einfachen Gewichtsverhältnissen zusammengesetzten Gemische von je zwei der vier Säuren: Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurostearinsäure angeben. Diese Tabellen sind die folgenden:

Ein Gemisch von

Stearinsäure.	Palmitinsäure.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens.
Th.	Th.	°C.	°C.	
100	0	69,2		schuppig krystallinisch
90	10	67,2	62,5	do. do.
80	20	65,3	60,3	fein nadelig krystallinisch
70	30	62,9	59,3	do. do. do.
60	40	60,3	56,5	unkrystallinisch höckerig
50	50	56,6	55	grossblätterig krystallinisch
40	60	56,3	54,5	do. do.
35	60	55,6	54,3	unkrystallinisch, wellig, glänzend
32,5	67,5	55,2	54	do. do. do.
30	70	55,1	54	do. do. glanzlos
20	80	57,5	53,8	sehr undeutlich nadelig
10	90	60,1	54,5	schön nadelig krystallinisch
0	100	62		schuppig krystallinisch

Ein Gemisch von

Palmitinsäure.	Myristinsäure.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens.
Th.	Th.	°C.	°C.	
100	0	62		schuppig krystallinisch
95	5	61,1	58	do. do.
90	10	60,1	55,7	do. do.
80	20	58	53,5	schuppig und fein krystallinisch
70	30	54,9	51,3	äusserst fein nadelig
60	40	51,5	49,5	unkrystallinisch höckerig
50	50	47,8	45,3	grossblätterig krystallinisch
40	60	47	43,7	undeutlich blätterig
35	65	46,5		unkrystallinisch opak
32,5	67,5	46,2	4[illegible]	do. do.
30	70	46,2	43,7	do. do.
20	80	49,5	41,3	unkrystallinisch
10	90	51,8	45,3	in langen Nadeln
0	100	53,8		schuppig krystallinisch

Ein Gemisch von

Myristinsäure.	Laurostearins.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens.
Th.	Th.	°C.	°C.	
100	0	53,8		schuppig krystallinisch
90	10	51,8	47,3	do. do.
80	20	49,6	44,5	fein krystallinisch, doch weder de schuppig, noch deutl. nadelig
70	30	46,7	39	fein krystallinisch, doch weder de schuppig, noch deutl. nadelig
60	40	43	39	unkrystallinisch, einzelne glänze Stellen werden sichtbar

Myristinsäure.	Laurostearins.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens.
Th.	Th.	°C.	°C.	
50	50	37,4	35,7	grossblätterig krystallinisch
40	60	36,7	33,5	unkrystallinisch, einzelne glänzende Stellen werden sichtbar
30	70	35,1	32,3	unkrystallinisch wellig
20	80	38,5	33	do. do.
10	90	41,3	36	nadelig krystallinisch
0	100	43,6		schuppig krystallinisch

Ein Gemisch von

Stearinsäure.	Myristinsäure.	schmilzt bei	Art des Erstarrens.
Th.	Th.	°C.	
0	100	53,8	
10	90	51,7	unkrystallinisch, opak
20	80	47,8	undeutlich krystallinisch
30	70	48,2	blätterig do.
40	60	50,4	schön grossblätterig krystallinisch

Ein Gemisch von

Palmitinsäure.	Laurostearinsäure.	schmilzt bei	Art des Erstarrens.
Th.	Th.	°C.	
0	100	43,6	
10	90	41,5	unkrystallinisch
20	80	37,1	fein krystallinisch, undeutlich
30	70	38,3	kleinblätterig krystallinisch
40	60	40,1	schön grossblätterig krystallinisch

Ein Gemisch von

Stearinsäure.	Laurostearinsäure.	schmilzt bei	Art des Erstarrens.
Th.	Th.	°C.	
0	100	43,6	
10	90	41,5	unkrystallinisch
20	80	38,5	do. warzenförmig
30	70	43,4	auf der Oberfläche bildeten sich glänzende Flächen kleiner Krystalle
40	60	50,8	unkrystallinisch, warzig

Aus diesen Tabellen ergiebt sich:

1) Durch Zusatz irgend einer fetten Säure, selbst einer schwerer schmelzbaren zu einer 4- bis 10-fach grösseren Menge einer anderen wird der Schmelzpunkt der letzteren herabgedrückt.

2) Diejenige Mischung zweier sich um C_4H_4 unterscheidender Säuren, welche den möglichst niedrigen Schmelzpunkt besitzt, besteht ungefähr aus 3 Theilen der kohlenstoffreicheren und 7 Theilen der kohlenstoffärmeren Säure.

3) Diejenige Mischung zweier sich um C_8H_8 unterscheidender Säuren, welche den möglichst niedrigen Schmelzpunkt besitzt, besteht aus ungefähr 25 Theilen der kohlenstoffreicheren und 75 Theilen der kohlenstoffärmeren Säure.

4) Diejenige Mischung zweier sich um $C_{12}H_{12}$ unterscheidender Säuren, welche den möglichst niedrigen Schmelzpunkt besitzt, besteht aus etwa 20 Theilen der kohlenstoffreicheren und 80 Theilen der kohlenstoffärmeren Säure.

5) Je grösser also die Kohlenstoffdifferenz zweier Säuren ist, ein um so geringerer Gehalt der Mischung derselben an der kohlenstoffreichen Säure giebt ihr den möglichst niedrigen Schmelzpunkt.

6) Je grösser der Kohlenstoffgehalt zweier sich um C_4H_4 unterscheidender Säuren ist, um so geringer ist die Differenz des Schmelzpunktes der leichter schmelzbaren (oder auch der schwerer schmelzbaren) Säure im reinen Zustande und des niedrigsten Gewichts beider Säuren.

7) Mischt man zu 9 Theilen der Säure $C_{4n}H_{4n}O_4$ einen Theil der Säure $C_{4(n+1)}H_{4(n+1)}O_5$, und zu eben so viel jener ebenfalls einen Theil der Säure $C_{4(n-1)}H_{(n-1)}O_4$, so bekommt man zwei Mischungen, die denselben Schmelzpunkt besitzen. Nahezu dasselbe gilt für die Mischungen von 8 und 7 Th. $C_{4n}H_{4n}O_4$ und 2 und 3 Theilen $C_{4(n+1)}H_{4(n+1)}O_4$ oder $C_{4(n-1)}H_{4(n-1)}O_4$.

8) Eine Mischung von etwas mehr als drei Theilen der Säure $C_{4n}H_{4n}O_4$ mit etwas weniger als sieben Theilen der

Säure $C_{4(n+1)}H_{4(n+1)}O_4$ besitzt denselben Schmelzpunkt als die Säure $C_{4n}H_{4n}O_4$ im reinen Zustande.

9) Die Mischung von 9 Theilen $C_{4n}H_{4n}O_4$ mit einem Theil $C_{4(n+1)}H_{4(n+1)}O_4$ erstarrt nadelförmig krystallinisch (margarinsäureartig).

10) Die Mischung gleicher Theile zweier sich um C_4H_4 unterscheidenden fetten Säuren erstarrt grossblätterig krystallinisch (anthropinsäureartig).

11) Gemische von 20—30 Theilen $C_{4n}H_{4n}O_4$ mit 80 bis 70 Theillen $C_{4(n+1)}H_{4(n+1)}O_4$ erstarren äusserst fein nadelig krystallinisch.

12) Gemische von 60 Theilen $C_{4n}H_{4n}O_4$ mit 40 Theilen $C_{4(n+2)}H_{4(n+2)}O_4$ erstarren grössblätterig krystallinisch (anthropinsäureartig).

Ausserdem hat Herr Heintz gefunden, dass, wenn man zu dem Gemisch zweier sich um C_4H_4 unterscheidenden fetten Säuren eine kleine Menge einer kohlenstoffreicheren, also schwerer schmelzbaren Säure mischt, der Schmelzpunkt sich noch um mehrere Grade erniedrigt. Mischt man z. B. zu 20 Theilen des bei 46,2° C. schmelzenden Gemisches von Palmitinsäure, die bei 62° C. schmilzt, und Myristinsäure, die bei 53,8° C. schmilzt, etwa 3—4 Theile der bei 69,2° C. schmelzenden Stearinsäure, so schmilzt das Gemisch bei 43,8° C. Solche Gemische von drei fetten Säuren verhalten sich also ähnlich den leicht schmelzbaren Metallgemischen, die ebenfalls aus drei Metallen (Blei, Zinn und Wismuth) bestehen.

LXXIX.

Ueber die copulirten Harnstoffe.

Von

Dr. N. Zinin.

(Bullet de l'Académie de Saint-Pétersbourg.)

Die zahlreichen, wichtigen Arbeiten der letzteren Zeit über die Erscheinungen der Ersetzung, nöthigen uns

anzuerkennen, dass die Untersuchungen über die Ersetzungen im Allgemeinen eine der wichtigsten Aufgaben der Chemie unserer Zeit bilden. Wenn es sich aber durch diese Arbeiten als unzweifelhaft herausgestellt hat, dass ein und dasselbe chemische Element in den zusammengesetzten Körpern sich in verschiedenen Zuständen befinden kann, — Zustände, welche einerseits die Erscheinungen bei der Entstehung dieser Körper, andererseits aber ihre Eigenschaften hinsichtlich ihres Zerfallens in andere Verbindungen bedingen — so muss eine zweite, nicht minder wichtige und mit der erstgenannten im innigsten Zusammenhange stehende Aufgabe die sein, auszumitteln, wieviel verschiedene Zustände ein und dasselbe Element annehmen kann, in welchem speciellen Zustande es sich in einem gegebenen zusammengesetzten Körper befindet, und, wenn es sich darin in mehr als einem Zustande befindet, die Zahl der Aequivalente zu bestimmen, welche jedem einzelnen Zustande angehören. Diese Ausmittelung wird uns hoffentlich zu einer tieferen Einsicht in die Natur der Körper führen, als wir auf dem Wege der Untersuchung der Zersetzungsprodukte allein je erwarten dürfen.

Bis jetzt können wir drei bestimmt verschiedene Zustände der Elemente unterscheiden: den *metaleptischen*, in welchem ein Element an die Stelle eines andern treten kann, und nun, wie zum Beispiel das Chlor in der Chloressigsäure, nicht mehr durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden kann; den *copulativen*, in welchem ein in Verbindung mit einem oder mehreren anderen befindliches Element die Fähigkeit besitzt, einem anderen zusammengesetzten Körper ein ihm chemisch verwandtes Element zu entziehen, mit diesem gemeinschaftlich auszutreten und an dessen Stelle den früher mit ihm verbunden gewesenen einfachen oder zusammengesetzten Körper zu setzen (Jod im Jodäthyl; Chlor im Chloracetyl; Wasserstoff im Ammoniak); und den *basischen* Zustand, den wir bis jetzt blos bei denjenigen in den Säuren enthaltenen Wasserstoffäquivalenten kennen, welche darin durch Metall

ersetzt werden können und sie als ein- oder mehrbasische charakterisiren*).

Alle diese drei Zustände kommen beim Wasserstoff vor; der metaleptische Zustand desselben ist in den meisten Fällen scharf und bestimmt von den beiden anderen zu unterscheiden, einige wenige Fälle ausgenommen, wie z. B. die Salicylverbindungen, in welchen sich der Wasserstoff gleichsam in einem Uebergangszustande befindet. Die beiden anderen Zustände des Wasserstoffs bieten zwar in ihrem Verhalten eine gewisse Analogie dar, allein man kann sie schon dadurch unterscheiden, dass der basische durch fast alle Metalle, und zwar durch blosse Einwirkung ihrer Oxyde oder der Hydrate derselben ersetzt werden kann, während der copulative nur durch Einwirkung regulinischer Metalle, und zwar nur weniger von ihnen, ersetzbar ist, wobei jedoch ebenfalls Fälle von Uebergangszuständen vorkommen.

Das Chlor und die übrigen Haloïde kennen wir bis jetzt nur in zwei Zuständen; sie sind bald metaleptisch, bald aber ertheilen sie den Körpern die Eigenschaft, sich auf ihre Kosten zu copuliren, ohne jedoch selbst in die copulirte Verbindung mit einzugehen. Der Sauerstoff existirt ebenfalls in zwei verschiedenen Zuständen und wahrscheinlich eben so auch der Schwefel. Ueber den Kohlenstoff aber können wir mit Bestimmtheit nur sagen, dass er sich in einem zusammengesetzten Körper in abgesonderten Gruppen vertheilt befinden kann, aus welchen der Körper in Folge metaleptischer oder copulativer Ersetzung entsteht; ihm aber als Element verschiedene Zustände zuzuschreiben, halte ich bis jetzt uns noch nicht für berechtigt.

Eines der Mittel und Wege zur Erkennung des Zustandes, in welchem sich die Elemente in zusammenge-

*) Die Verschiedenheit der metaleptischen Substit. von der copulativen wurde zuerst von Herrn Beketoff gründlich und umständlich auseinandergesetzt in seiner Dissertation: „Ueber einige neue Fälle der Copulation“, wo er auch zuerst die richtige Formel giebt, welche das Gesetz der Basicität der copulirten Verbindungen ausdrückt.

setzten Körpern befinden, ist, dieselben direct auf alle mögliche Weise und auf möglichst verschiedenen Wegen unter einander zu copuliren. Um zu einem richtigen Begriff über die Constitution eines Körpers zu gelangen, darf man aber auch seine Zersetzungsprodukte nicht unberücksichtigt lassen, ja in den Fällen, wo die Copulation nicht gelingen will, bieten sie den einzigen Anhaltspunkt dar; jedoch sind hierbei hauptsächlich nur solche Zersetzungsprodukte zu berücksichtigen, welche durch leicht eingreifende und die Constitution des Körpers nicht völlig zerstörende Reactionen entstehen, denn bei heftigen Reactionen findet oft ein Uebergang der Elemente aus einem Zustande in den andern statt. Man beobachtet sogar, dass bei der metaleptischen und copulativen Ersetzung einzelner Elemente sowohl als ganzer Gruppen nicht selten das Gleichgewicht in den Körpern gestört wird, und sowohl Elemente als Gruppen aus einem Zustande in den andern übergehen, was sich dadurch manifestirt, dass die neuentstandenen Körper nicht nur neue Eigenschaften erhalten, sondern nun auch durch Einwirkung gewisser Agentien Zersetzungen erleiden, deren sie vorher unter denselben Umständen nicht fähig waren.

Ueber die copulative Ersetzung durch Gruppen haben wir durch die zahlreichen, bereits beobachteten Erscheinungen hinreichenden Aufschluss erhalten; dagegen ist die metaleptische Ersetzung durch Gruppen, und zwar namentlich durch kohlenstoffhaltige, bis jetzt nur in wenigen Fällen gelungen. Wie wichtig aber gerade diese letztere ist, zeigt schon allein die metaleptische Ersetzung von Wasserstoff in der Ameisensäure durch Aethylgruppen, welche zwar nicht direct, aber durch Vermittelung des Nitrils gelungen ist.

Von diesen in allgemeinen Umrissen dargelegten Ansichten über die Ersetzung ausgehend, halte ich es für einen Gegenstand von hohem Interesse, in der obengenannten Richtung solche Körper zu untersuchen, deren Entstehung und Constitution in Bezug auf Ersetzungen uns unbekannt oder zweifelhaft sind, und im Allgemeinen

Ersetzungen, vorzugsweise metaleptische, durch kohlenstoffhaltige Gruppen hervorzubringen zu suchen.

Die Arbeiten von Chancel, Wurtz und Hofmann haben uns mit einer Reihe von Körpern bekannt gemacht, welche aus dem Harnstoffe durch Ersetzung einiger Aequivalente seines Wasserstoffs mit der entsprechenden Zahl von Aequivalenten der Aethylgruppen entstanden sind.

Die Reihe von Körpern, welche aus dem Harnstoffe durch Ersetzen seines Wasserstoffs mit Säuregruppen — Acidylen — der einbasischen Säuren entstehen können, ist bis jetzt nicht bekannt gewesen. Ich habe mir daher die Aufgabe gestellt, Mittel zu finden, diese Körper darzustellen und die Eigenschaften derselben zu untersuchen.

Der in Gerhardt's *comptes rendus* *) angeführte Versuch mit Chlorbenzoyl und Harnstoff schien zwar wenig Hoffnung zu lassen, die besprochene Reihe von Körpern mittelst der Einwirkung der Chloracidyle auf Harnstoff darzustellen; es gelingt dies aber doch und zwar auf demselben Wege, nur geht die Reaction mit Chlorbenzoyl schwieriger vor sich und erfordert mehr Umsicht als mit andern Chloracidylen.

Herr Hofmann**) hat bei der Einwirkung der Cyansäure auf Teträthylammoniumoxydhydrat einen Körper dargestellt, der nach ihm als gewöhnlicher Harnstoff zu betrachten ist, in welchem alle 4 Aequiv. Wasserstoff durch 4 Aequiv. Weinäthyl ersetzt sind. Die Existenz dieses Körpers weist darauf hin, dass der Harnstoff keinen metaleptischen Wasserstoff enthält, sondern dass alle seine 4 Aequiv. Wasserstoff copulativer Wasserstoff sind. Es ist also noch auszumitteln, wie weit man die Ersetzung dieses Wasserstoffs durch Acidyle auf dem von mir befolgten, directen Wege bringen kann, und zu versuchen, sie vollständig zu bewirken, im Falle dies überhaupt möglich ist.

In diesem Artikel gebe ich zuerst die Beschreibung der Körper, welche bei der Copulation von 1 Aeq. Chloracidyl der einbasischen Säuren mit 1 Aeq. Harnstoff ent-

---

*) VI. 1850. p. 121.

**) Ann. der Chemie Bd. LXXVIII, p. 274.

stehen und Harnstoff repräsentiren, in welchem 1 Aeq. copulativer Wasserstoff durch 1 Aeq. Acidyl ersetzt ist. Diese Körper nenne ich Uréide, und beginne mit dem Benzuréid.

Benzuréid.

Um diesen Körper bestimmt und am vortheilhaftesten in entsprechender Menge zu den genommenen Materialien zu erhalten, verfährt man folgendermassen. 2 Aequiv. zerriebener, getrockneter Harnstoff werden mit 1 Aeq. Chlorbenzoyl übergossen und in einem Oelbade bis 150—155° C. erhitzt, wobei der Harnstoff unter dem Chloracidyl schmilzt. Sobald man mittelst eines Glasstabes keine Krystalle von Harnstoff mehr fühlt, entfernt man das Gefäss aus dem Bade und rührt tüchtig um. Der Harnstoff mischt sich dann mit dem Chlorbenzoyl, die Temperatur des Gemisches steigt, es wird dicker und nimmt die Consistenz eines weichen, knetbaren, von den Wänden des Gefässes sich ablösenden Teiges an. Man muss sich aber hüten, dass die Temperatur nicht weit über 160° C. steigt, was eben durch Mischen mit dem Glasstabe bezweckt wird; deshalb ist es auch zweckmässig, nicht zu grosse Quantitäten der einwirkenden Stoffe auf einmal in Arbeit zu nehmen, sondern den Versuch mit höchstens 12 bis 15 Grm. Harnstoff vorzunehmen. Die Reaction ist beendigt, sobald die Masse zu Klümpchen sich zerreiben lässt; der Geruch von Chlorbenzoyl ist dann gänzlich verschwunden, oft aber, wenn die Temperatur nicht gehörig regulirt worden war, tritt ein schwacher Geruch nach Benzonitryl auf. Nach vollständigem Abkühlen ist die Masse ziemlich hart; ihr Gewicht gleicht beinahe dem Gewichte der genommenen Materialien (von 30 Grm. des Gemisches verschwindet selten mehr als 0,750 Grm.) und beim Behandeln mit kochendem Aether ertheilt die Masse demselben eine saure Reaction, verliert aber fast nichts an Gewicht. Beim Behandeln der zerriebenen Masse mit kaltem Alkohol verliert sie ungefähr $^1/_3$ an Gewicht; der Alkohol bekommt dabei eine stark saure Reaction und enthält Salzsäure und Harnstoff.

Wendet man zur Darstellung des Körpers andere Ver-

hältnisse an, namentlich 1 Aeq. Harnstoff und 1 Aeq. Chlorbenzoyl, und erhitzt das Gemisch unter beständigem Umrühren, bis alle Reaction vorüber ist, so erhält man auf je 3 Th. Harnstoff ungefähr 4 Th. Uréid, folglich, eben so wie bei dem oben angegebenen Verhältnisse, nur eine der Hälfte des genommenen Harnstoffs entsprechende Menge; die Hälfte des angewandten Chlorbenzoyls geht also dann unnütz verloren.

Die nach dem Waschen mit kaltem Alkohol zurückbleibende Masse stellt ein krystallinisches Pulver dar, welches, in kochendem Alkohol aufgelöst, beim Abkühlen der Auflösung lange, dünne, vierseitige, oft zugespitzte Blätter absetzt, die zu breiten Gruppen zusammengewachsen sind; diese Krystalle sind von weisser Farbe und starkem Glanze, ähneln im Ansehen der Benzoësäure, sind aber schwer löslich in Alkohol, denn 1 Th. erfordert 24 Theile kochenden und beinahe 100 Th. kalten Alkohols zur Auflösung. In kaltem und kochendem Wasser, so wie in Aether, sind sie noch schwerer löslich als in Alkohol. Aus der Auflösung in heisser, ziemlich starker Salzsäure, welche mehr als Wasser davon auflöst, krystallisirt der Körper unverändert, Salpetersäure aber zersetzt ihn beim Erhitzen und es scheiden sich aus der Auflösung Krystalle von Benzoësäure aus. Von Ammoniak wird er nicht angegriffen, kalte Aetzkalilauge löst ihn leicht auf, und aus dieser Lösung, auch dann, wenn sie gelinde erwärmt worden ist, schlagen Säuren den Körper unverändert nieder. Beim Kochen einer solchen Lösung aber entwickelt sich Ammoniak, und es bleibt ein Gemisch von kohlensaurem und benzoësaurem Kali zurück. Auf einem Platinbleche erhitzt schmilzt er, entwickelt zuerst den Geruch von Benzonitryl und verflüchtigt sich vollständig, indem zuletzt der Geruch der Cyansäure wahrnehmbar wird. Beim Erhitzen in einer Röhre bis gegen 200° C. schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt, wobei zwar das Gewicht des Körpers unverändert bleibt, nicht aber seine Eigenschaften; denn die erstarrte Masse löst sich leichter als Benzuréid auf und krystallisirt anders. Interessant ist die weitere Einwirkung

der Hitze auf diesen Körper, welche allen hier zu beschreibenden Uréiden zukommt, mit dem Unterschiede jedoch, dass die Zersetzung beim Benzuréid leichter vor sich geht, als bei denjenigen Uréiden, welche Gruppen der mit der Ameisensäure homologen Säuren enthalten. Erhitzt man nämlich das Benzuréid einige Grade über seinen Schmelzpunkt, so fängt die Flüssigkeit an zu schäumen und erfüllt sich plötzlich mit langen Nadeln von weisser Farbe. Wird jetzt das entstandene Gemisch abgekühlt und mit heissem Alkohol behandelt, so zieht dieser Benzamid aus, und die nadelförmigen Krystalle, welche nichts als reine Cyanursäure sind, bleiben im Weingeist ungelöst. 1 Grm. Benzuréid gab bei der beschriebenen Zersetzung 0,250 Cyanursäure und 0,730 Benzamid; diese Zersetzung ist also ein reines Zerfallen, welches durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$3(C_2N_2[H_3 . C_{14}H_5O_2]O_2) = C_6N_3H_3O_6, 3(N[H_2 . C_{14}H_5O_2]).$$

Die angegebene Formel erläutert auch die Einwirkung des Aetzkalis auf unseren Körper, denn man hat:

$$C_2N_2[H_3 . C_{14}H_5O_2]O_2, 3KHO_2 = C_2K_2O_6, C_{14}H_5 . KO_4, 2NH_3.$$

Die Analysen führen uns ebenfalls zu derselben Formel:

0,903 des bei 120° C. getrockneten Benzuréids gaben: Wasser 0,404; Kohlensäure im Kaliapparate 1,933 und im Kalirohre 0,010, zusammen also 1,943; folglich 4,97 p. C. Wasserstoff und 58,68 p. C. Kohlenstoff.

0,805 gaben 104 c. c. m. Stickstoff bei 0° und 760 m. m., folglich 0,13186 dem Gewichte nach, also 16,38 p. C.

Die Formel $C_2N_2[H_3 . C_{14}H_5O_2]O_2$ verlangt:

		Berechn.	Gefund.
C_{16}	96	58,53	58,68
H_8	8	4,87	4,97
N_2	28	17,07	16,38
O_4	32	19,53	19,97
		100,00	100,00

Acetureïd.

Giesst man Chloracetyl auf getrockneten Harnstoff, so beginnt die Einwirkung sogleich, ohne dass äussere Erwärmung dazu nöthig ist; das Gemisch erhitzt sich von selbst, wird flüssig, das überschüssig zugesetzte Chloracetyl verflüchtigt sich und die Flüssigkeit nimmt, bei beständigem Umrühren, die Gestalt einer weissen, zähen Masse an. Erhält man diese einige Minuten bei 120° C., so verliert sie den Geruch nach Chloracetyl vollständig, bleibt dabei weich, verliert aber beim Auswaschen mit Aether fast gar nichts an Gewicht. Der rückständige Körper wird mit heissem Alkohol aufgelöst, in welchem sich beim Abkühlen lange, vierseitige Nadeln mit rechtwinklig-parallelogrammischer Basis bilden; diese Krystalle sind meistens der Länge nach gestreift und haben Höhlungen oder auf einer der zwei breitesten Flächen vierseitige Längsrinnen. Die Farbe des Körpers ist seidenglänzend weiss, dem äussern Ansehen nach ähnelt er dem Harnstoffe. Ein Theil desselben erfordert 10 Th. kochenden Weingeistes zur Auflösung, nach dem Umkrystallisiren aus der abgekühlten Lösung bleibt aber nur ungefähr 1 Th. in 100 Th. gelöst. In heissem Wasser löst er sich leichter als in Alkohol, beim Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich aber fast alles aufgelöst gewesene in Form von feder- und sternförmig gruppirten sechs- und vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis und diedrischer Zuspitzung wieder ab.

Die vortheilhaftesten Verhältnisse zur Darstellung des Acetureïds sind dieselben, wie bei der Darstellung des Benzureïds, namentlich 2 Aeq. Harnstoff auf 1 Aeq. Chloracetyl.

Beim Erhitzen des Acetureïds auf Platinblech entwickelt sich ein weisser Dampf und die Krystalle bedecken sich mit einem wolligen Anfluge; stärker erhitzt verflüchtigt sich alles ohne Rückstand. Beim Erhitzen in einer Röhre beobachtet man die Bildung des wolligen Anfluges schon bei 160° C., es bildet sich aber wenig davon selbst dann, wenn man die Temperatur bis 200° C. steigert, wobei der Körper zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt. Diese Flüs-

sigkeit erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche sich in Alkohol und Wasser auflöst; die spirituöse Auflösung giebt Krystalldrusen, welche aus kurzen, ziemlich dicken rhombischen, zugespitzten Prismen zusammengesetzt sind. Bei weiterer, nicht zu starker, aber anhaltender Erhitzung beobachtet man dieselbe Erscheinung, wie beim Benzuréid, nämlich das Zerfallen des Körpers in nadelförmige Krystalle von Cyanursäure und in Acetamid, welches letztere bei der hohen Temperatur theils in flüssiger Form mit den Krystallen der Cyanursäure gemengt bleibt, theils aber in Form eines wolligen nadelförmigen Anfluges auf den kälteren Wänden des Gefässes sich ansetzt. Die bei einem quantitativen Versuche erhaltene Quantität der Cyanursäure entspricht der Gleichung:

$$3.(C_2N_2[H_3.C_4H_3O_2]O_2) = C_6N_3H_3O_6, 3.N.[H_2.C_4H_3O_2].$$

Die Reaction bei der Einwirkung von Aetzkalilauge ist dieselbe, wie beim Benzuréid; die endliche Zersetzung in der heissen Lösung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_2N_2[H_3.C_4H_3O_2]O_2, 3KHO_2 = C_2K_2O_6, C_4.H_3K.O_4, 2NH_3.$$

Auch die Analysen entsprechen der in den beiden Gleichungen angenommenen Formel des Körpers:

0,6395 des bei 120° C. getrockneten Körpers gaben: Wasser 0,341; Kohlensäure im Kaliapparate 0,830 und im Kalirohre 0,004, zusammen also 0,834; folglich 5,92 p. C. Wasserstoff und 35,56 p. C. Kohlenstoff.

0,610 gaben nach dem Verbrennen mit Natronkalk 2,429 Platinsalmiak, welcher beim Glühen 1,045 Platin hinterliess; folglich 0,165 Stickstoff, entsprechend 27,05 p. C.

		Berechn.	Gefund.
C_8	36	35,29	35,56
H_6	6	5,88	5,92
N_2	28	27,45	27,05
O_4	32	31,38	31,47
		100,00	100,00

Butyruréid und *Valeruréid.*

Chlorbutyryl und Chlorvaleryl verhalten sich bei ihrer Einwirkung auf Harnstoff dem Chloracetyl vollkommen gleich, mit dem Unterschiede nur, dass bei der gewöhnlichen Temperatur die Einwirkung bei ersterem weniger energisch vor sich geht und bei Valeryl kaum noch stattfindet; zur Vollendung der Einwirkung ist daher bei beiden eine stärkere Erwärmung erforderlich. Man bekommt Verbindungen, welche dem Aceturéid, dem äussern Ansehen nach, ähnlich, nur aber schwerer löslich sind. Beim Erhitzen schmelzen sie, verändern sich dabei in ihren Eigenschaften und zerfallen zuletzt, ganz so wie die zwei andern beschriebenen Uréide in Cyanursäure und in Amide.

LXXX.

Einige neue Phenylverbindungen.

Bei der Untersuchung der durch Brom und Chlor aus Phenyloxydhydrat erhaltenen Substitutionsprodukte bemerkte Scengham (Phil. Mag. 4. Ser. Vol. VII, No. 46, pag. 370), dass sich durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenyloxydhydrat zwei Verbindungen bilden, welche sich in Gestalt eines in kalter wässriger Kalilösung unlöslichen Oeles ausscheiden, und bisher für blosses Phenylchlorid gehalten worden sind. Unterwirft man aber dieses Oel einer Destillation, so erhält man zwei bestimmt unterschiedene Produkte, nämlich eine farblose bewegliche Flüssigkeit von gewürzhaftem bittermandelähnlichen Geruch und 136° C. Siedepunkt — *Phenylchlorid* — und eine andere geruchlose, dickflüssigere, die bei niedriger Temperatur zu farblosen Krystallen erstarrt und jenseits des Siedepunkts des Quecksilbers kocht — *phosphorsaures Phenyl.* Dasselbe ist im durchfallenden Licht schwach gelblich und reflectirt die brechbareren Strahlen mit feiner Opalescenz und schön

violetter Färbung, aber sehr verschieden von der Farbe der epipolischen Strahlen in schwefelsaurer Chininlösung.

Phosphorsaures Phenyl löst sich in starker Salpetersäure unter heftiger Wärmeentwicklung, und durch Zusatz von Wasser scheidet sich nitrophosphorsaures Phenyl als schweres gelbes Oel aus, dessen Erstarren durch heisses Wasser beschleunigt wird.

Alkoholische Lösung des phosphors. Phenyls zersetzt essigsaures Kali und beim Destilliren erhält man, nach Weggang des Alkohols, *essigsaures Phenyl* als schweres ölartiges Destillat von eigenthümlichem Geruch, 190° C. Siedepunkt, schwerer als Wasser und in siedender Kalilösung sich zersetzend.

Auf analoge Art wie das vorige erhält man durch Einwirkung von phosphors. Phenyl auf Cyankalium *Phenylcyanid*, welches durch siedende Kalilösung unter Ammoniakentwicklung zerlegt wird.

Lässt man Phosphorchlorid, PCl_3, auf Phenylhydrat einwirken, so zersetzt sich das gebildete phosphorigsaure Phenyl in der Wärme und unter den Destillationsprodukten findet sich ein bei 80° C. kochender Körper, der alle Eigenschaften des *Benzins* (*Phenylhydrürs*) besitzt.

Phenyljodid siedet bei 190° C.

Die Angaben Laurent's und Gerhardt's über Entstehung des Phenylbenzoats aus Chlorbenzoyl und Phenyloxyd-Kali hat Scengham bestätigt gefunden, aber Chlorbenzoyl und phosphorsaures Phenyl wirken nicht auf einander.

Chlorcuminyl und Phenyloxyd-Kali wirken heftig auf einander ein und es entsteht Phenylcuminat.

Phenylchlorid und Phenyloxyd-Natron scheinen Phenyloxyd zu geben, wenigstens hatte sich dabei Chlornatrium gebildet.

Was die Bereitung des Phenyloxydhydrats betrifft, so fand der Vf., dass die zahllosen Destillationen des Steinkohlentheeröls abgekürzt werden können und man reines Produkt erhält, wenn man das Destillat von 186—188° C. Siedepunkt

einige Zeit mit wenigen Krystallen des reinen Phenyloxydhydrats in Berührung lässt; es bildet sich alsdann ein beträchtlicher Absatz schöner farbloser Nadeln, die man von der Mutterlauge trennt und bei 184° C. umdestillirt.

LXXXI.

Verbessernde Zusätze zu der Mittheilung über Darstellung künstlicher Turmaline.

Will. Bird Herapath (Phil. Mag. 4. Ser. VII, No. 45, p. 352) theilt zu den frühern Vorschriften (s. ds. Journ. LXI, 82) für die Darstellung grosser Krystalle des schwefelsauren Jodchinins einige Zusätze mit, welche die Bereitung erleichtern.

Das Mischungsverhältniss wird zweckmässig dahin geändert, dass man auf 100 Gran schwefelsaures Chinin 4 Unzen (Maass) Essigsäure (1,042 spec. Gew.), 1 Unze rectificirten Weingeist (0,837 spec. Gew.) und 1 Drachme alkoholische Jodlösung nimmt, wenn die Temperatur des Zimmers nicht unter 13°—10° C. fällt. Auch kann man den Weingeist vortheilhaft durch Salpeteräther ersetzen, denn dann bleiben die gebildeten Krystalle wochenlang auf der Oberfläche schwimmen, ohne das geringste Merkmal von Zerstörung.

Bisweilen, namentlich wenn die Temperatur zu hoch ist, verschwindet das freie Jod. Dann muss man eine zweite Portion Jodlösung hinzufügen, so dass auch beim Erkalten die Flüssigkeit dunkel braungelb bleibt.

Wenn fremde Körper, wie Haare, Papierfasern u. dgl. in der Lösung schwimmen, so erhält man keine grossen Krystalle, sondern stets verwirrte Gruppen.

Bei der ersten Krystallisation erhält man fast nie sogleich die breiten Platten, sondern man muss oft 2—4 Mal wieder auflösen, und dabei ist es zu beachten, dass man

nicht die Temperatur bis zum Sieden der Lösung steigere, damit nicht Weingeist und Jod sich zu sehr verflüchtigen. Und nach geschehener Lösung ist es immer rathsam, noch 4—5 Tropfen Jodtinctur hinzuzufügen.

Die blättrigen Krystalle, welche ausgezackte Ecken haben, bestehen aus seitlich an einander gewachsenen Prismen und bilden oft beträchtlich grosse Scheiben, deren Zusammensetzungstheile alle in derselben optischen Richtug liegen. Oft aber entstehen ebenfalls grosse Blätter, scheinbar von einem Mittelpunkt aus, wie die Petala einer Blume; diese sind unbrauchbar, weil sie ein Bündel polarisirten Lichts in mehr als einer Ebene hervorbringen; dagegen ist jedes einzelne Petalum, wenn breit genug, brauchbar.

Um die ausgesuchten Krystallblätter zu waschen, ist es besser, statt Jodlösung eine gesättigte Lösung von Herapathit in Wasser (mit $^1/_8$ Volum Essigsäure vermischt) anzuwenden. Dann trocknet man die Platte möglichst vorsichtig mit Löschpapier ab und setzt sie einer Temperatur von 10—15° C. aus. Früher wurde empfohlen, die trocknen Platten Joddampf, der sich aus alkoholischer Lösung entwickelt, auszusetzen. Es ist aber vorzuziehen, den Dampf trocknen Jods anzuwenden, weil Alkoholdampf die Krystalle brüchig macht.

Die Versuche, jodhaltiges Mandelöl, Elain oder Glycerin als Deckmittel für die Krystalle zu gebrauchen, haben kein gutes Resultat geliefert. Am besten bleibt jodhaltiger Canadabalsam, in Aether gelöst. Die Oele scheinen die Krystalle anzugreifen.

Die sehr dünnen Krystalle machen bei Tageslicht das Feld völlig dunkel, lassen aber vom Gaslicht ein wenig violetten Strahl durch. Dieser Uebelstand lässt sich heben durch Einschalten einer dünnen Platte von Kupfervitriol oder kupferhaltigen Boraxglases.

LXXXII.
Ueber die elektrochemische Behandlung der Silber-, Blei- und Kupfererze.

Von

Becquerel.

(Compt. rend. XXXVIII, 1095.)

Es ist uns unbekannt, auf welche Weise die Azteken vor der Eroberung die edlen Metalle gewonnen haben; wir wissen nur aus Briefen von Cortez, dass die Unterworfenen reiche Schätze an Gold und Silber besassen. Wahrscheinlich begnügten sich diese Völker, wie die des Alterthums, den Gold und Silber führenden Sand zu waschen, und die Erze zu schmelzen, welche sich in hinlänglich reinem Zustande fanden, um sogleich Gold und Silber zu liefern. Als aber Bartholomäus Medina im Jahre 1557 das Silber mittelst Quecksilber gewinnen lehrte, eröffnete er für Spanien eine mächtige Quelle des Reichthums. Doch fand in Europa die Amalgamation mit Modificationen, welche die Zusammensetzung der Erze nöthig machte, erst nach zwei Jahrhunderten allgemeinere Anwendung; denn da es bei dem Ueberfluss an Holz nicht nöthig war, zum Quecksilber Zuflucht zu nehmen, war der Schmelzprozess der kürzeste Weg; auf der Hochebene von Mexico dagegen, wo das Brennmaterial äusserst rar ist, war die Schmelzung nur ausnahmsweise zulässig, und die Amalgamation ward fast allgemein üblich.

Vor zwanzig Jahren begann ich eine Reihe von Versuchen über eine Methode, die sich von den beiden genannten unterscheidet, und die auch auf die Blei- und Kupfererze angewendet werden kann.

Bei dieser auf die chemische Wirkung der Elektricität gegründeten Methode braucht man kein Quecksilber und in manchen Fällen kein Brennmaterial.

Diese Untersuchungen wurden mit mehr als 10000 Kilogrm. von Erzen angestellt, welche aus den verschie-

densten Gegenden, besonders aus Mexico, Peru, Columbien und von dem Altai herstammten.

Gegenstand der Untersuchung war vorzüglich Folgendes:

1) Die Behandlung, welcher die Erze zu unterwerfen sind, um die darin enthaltenen Metalle in Verbindungen überzuführen, welche in gesättigtem Salzwasser löslich sind;

2) die Zersetzung der gelösten Metallsalze und die Trennung der verschiedenen Metalle mittelst der chemischen Wirkung der Elektricität;

3) eine grosse Anzahl von Fragen, welche für die Elektrochemie im Allgemeinen und für die Metallurgie des Silbers und Bleis insbesondere von Interesse sind.

Ich habe zuerst in einem Werke die in Amerika und hier und da in Europa üblichen Methoden, das Silber auf nassem Wege zu gewinnen, beschrieben, d. h. die verschiedenen Amalgamationsprozesse, welche in Folge des Mangels an Brennmaterial die einzigen sind, die in Amerika im Grossen angewendet werden können; und meine Absicht war, sie mit der elektrochemischen Methode zu vergleichen. Das Werk von Saint-Clair Duport über die Gewinnung der edlen Metalle in Mexico, welches manche interessante Mittheilung über die dortige Metallurgie enthält, gab mir die Mittel, einen solchen Vergleich anzustellen.

Die Arbeit, welche ich gegenwärtig der Akademie vorlege, besteht aus einer Reihe von Abhandlungen und einem Atlas, und enthält die Resultate der Versuche, die ich seit 1834 über die Behandlung der Silber-, Blei- und Kupfererze angestellt habe. Ich werde diese Arbeit in Kurzem im Druck erscheinen lassen.

Die Eintheilung dieses Werkes ist folgende:

Cap. I. Auseinandersetzung der Principien der Elektrochemie, auf welchen die Behandlung der Metalle beruht.

Cap. II. Zubereitung der zur elektrochemischen Behandlung bestimmten Erze.

Cap. III. Methoden der Behandlung der Silbererze auf nassem Wege, umfassend die amerikanische Amalgamation (*au patio*), die Freiberger und die Amalgamation *au caso*

oder durch Kochung; Auseinandersetzung des elektrochemischen Verfahrens und Erörterung sich hierauf beziehender Fragen.

Cap. IV. Beschreibung einer elektrochemischen Hütte auf der Grundlage einer Versuchsanstalt, in welcher 1000 Kilogrm. Erz auf einmal verarbeitet werden können.

Cap. V. Angabe der Resultate, welche die gewöhnlichen mexicanischen Erze, die blendehaltigen Erze, die Fahlerze und silberhaltigen Bleiglanze bei der elektrochemischen Behandlung und bei der Behandlung *au cazo* liefern.

Bei dem elektrochemischen Verfahren sind, wie schon gesagt wurde, die Erze zunächst so zuzubereiten, dass die Silber- und Bleiverbindungen, die aus ihnen hervorgehen, wenn man mit Bleiglanz operirt, in einer gesättigten Salzlösung löslich sind; diese Verbindungen sind Chlorsilber und schwefelsaures Bleioxyd. Hat man die Lösung bereitet, so bringt man sie, sobald sie sich geklärt hat, in hölzerne Gefässe, in denen die Zersetzung der Salze vorgenommen wird. Diese wird durch Paare von Zinkplatten und Weissblech oder Kupferplatten oder gut geglühter Kohle, oder noch besser durch Plattenpaare von Blei und denselben elektronegativen Elementen bewerkstelligt. Die Zink- oder Bleiplatten werden in Säcke von Segeltuch gebracht, welche eine gesättigte Salzlösung enthalten, und in die Metalllösung eintauchen; die anderen Platten bringt man in die Metalllösung und verbindet sie mit jenen durch Drähte. Bei Anwendung von Zinkplatten bildet sich auf den anderen Platten ein sehr feiner Niederschlag, welcher alle leicht reducirbaren Metalle, Silber, Kupfer und Blei enthält; bei Anwendung von Bleiplatten aber besteht derselbe je nach der Menge des in Lösung sich befindenden Bleis aus mehr oder weniger reinem Silber.

Anstatt der Säcke von Segeltuch wendet man besser Kästen von einige Millimeter dickem Holz an, welches zuvor durch Dämpfe von den löslichen Extractivstoffen befreit worden ist; oder Gefässe aus halbgebranntem Thon, die so viel als möglich mit amalgamirten Zinkstücken und Quecksilber gefüllt sind. Dann ist die Einwirkung regel-

mässiger und die Menge des consumirten Zinks ist den Mengen der niedergeschlagenen Metalle äquivalent.

Indem man nach und nach verschiedene Metallplatten anwendet, kann man successiv alle in der Salzlösung enthaltenen Metalle niederschlagen.

Bei den Versuchen, deren Resultate ich in meinem Werke angegeben habe, schwankten die Mengen der angewendeten Erze zwischen 100 Grm. und 1000 Kilogrm. Die Menge des binnen 24 Stunden gewonnenen Silbers variirte von einigen Decigrammen bis zu 1 oder 2 Kilogrm., so dass es mir möglich wurde, die Vortheile und Nachtheile der elektrometallurgischen Behandlung der Silber-, Blei- und Kupfererze (namentlich der beiden ersteren, da die Zubereitung derselben grössere Schwierigkeiten bietet, als die der letzteren) abzuschätzen.

Ich führte an, dass der Process durchschnittlich in 24 Stunden beendigt ist. Nimmt man aber noch ein besonderes Paar, dessen Temperatur man mittelst Dampfes erhöht, zu Hülfe, so genügen drei Viertheile dieser Zeit. Dieses Paar vereinigt man mit den anderen Apparaten, indem man in diese letzteren Bleiplatten bringt, von welchen die Einen die elektropositiven, die Anderen die elektronegativen Elemente der Kette bilden; und obgleich das Blei direct auf das Chlorsilber zersetzend wirkt, so scheinen doch die beiden in entgegengesetztem Sinne kreisenden Ströme, die durch diese elektrochemische Wirkung hervorgerufen werden, der Wirkung des unabhängigen Paares nicht zu schaden. Man verbindet auf diese Weise die Vortheile der unmittelbaren Fällung des Silbers durch Blei mit denjenigen, welche die elektrochemische Wirkung des unabhängigen Paares gewährt, da dieses bei gewöhnlicher Temperatur jeden Apparat in ein voltaisches Paar verwandelt.

Bei Anwendung von Bleiplatten findet man nach einigen Operationen in dem Salzwasser nur Chlorblei und schwefelsaures Blei, welche man durch Kalk zersetzt.

Da ich hier nicht alle Vorsichtsmassregeln anführen kann, die bei der neuen Behandlung der verschiedenen Silber- und Kupfererze zu beobachten sind, erwähne ich

nur, dass diejenigen Erze, welche der Amalgamation und der Schmelzung am hartnäckigsten widerstehen, z. B. die blendehaltigen und Fahlerze, auf diese Weise mit Leichtigkeit behandelt werden.

Die silberhaltigen Bleiglanze lassen sich, wenn das Blei in schwefelsaures Salz und das Silber in Chlorür verwandelt ist, sehr schnell durch Amalgamation *au cazo* behandeln, ohne dass dabei ein anderer Verlust an Quecksilber eintritt als derjenige, welcher bei der Waschung des Erzes zur Gewinnung des Amalgams unvermeidlich ist. Das nach der Verflüchtigung des Quecksilbers erhaltene Silber ist rein. Die Metallurgen werden die Vortheile dieser Behandlungsweise des Bleiglanzes anerkennen, da sie gestattet, das Silber, wenn es unter geeigneten Umständen geröstet ist, unmittelbar und ohne Kupellation zu gewinnen, und sofort auch das Blei, das nur noch unbedeutende Spuren Silber einschliesst, auf elektrochemischem Wege zu erhalten. Das Blei wird auf den elektronegativen Elementen in sehr fein zertheiltem Zustande oder als Schwamm niedergeschlagen. Es wird gewaschen, noch feucht comprimirt und in irdenen Gefässen geschmolzen, wobei man die Oberfläche zur Vermeidung der Oxydation mit Kohlenstaub bedeckt; auf diese Weise wurden mehrere hundert Kilogramme Blei geschmolzen. Dieses niedergeschlagene Blei ist pyrophorisch; es darf daher nicht an der Luft getrocknet werden, da es sich unter Wärmeentwicklung oxydirt. In diesem Zustande ist es am geeignetsten zur Bleiweissbildung.

Duport Saint-Claire, ehemals Affineur in Mexico, hat meine Versuche wiederholt, und die Resultate, die er erhalten, und seine Beobachtungen in dem oben erwähnten Werke: „*Ueber die Gewinnung der edlen Metalle in Mexico*“ mitgetheilt. Er sagt daselbst (pag. 405), wo er von der elektrochemischen Behandlung der Silbererze spricht, Folgendes:

„Wenn, was zwar wenig wahrscheinlich, aber doch möglich ist, die Bergwerke von Almaden aufhörten, Zinnober zu liefern, und man auf die, dem Bedarf durchaus nicht entsprechende Ausbeute in den Bergwerken von Kärnthen

beschränkt wäre, so würde der Preis des Quecksilbers ungemein steigen, und dies hätte traurige Folgen für die Silbergewinnung in Mexico herbeiführen können, da man bisher kein anderes Mittel als die Schmelzung oder die Amalgamation kannte. Becquerel hat jedoch die Metallurgie mit einer neuen, auf die Anwendung elektrischer Kräfte beruhenden Methode bereichert. Durch den Erfinder selbst von allen Details des Processes in Kenntniss gesetzt, konnte ich mich von der Möglichkeit einer industriellen Anwendung desselben auf die mexicanischen Erze überzeugen, und zwar nicht allein durch Versuche, welche mit 4000 Kilogrm. von Erzen aus den hauptsächlichsten Districten vor 3 Jahren in Paris angestellt wurden, sondern auch durch Versuche, die ich selbst an Ort und Stelle ausgeführt habe. War die Möglichkeit der Anwendung auf eine grössere Quantität einmal nachgewiesen, so waren nur noch die Kosten der alten Methoden mit denen der neuen zu vergleichen."

„Das Resultat meiner Untersuchungen fiel bei einer grossen Anzahl von Erzen zu Gunsten des elektrochemischen Processes aus, und zwar nicht blos für den wenig wahrscheinlichen Fall eines eintretenden Mangels an Quecksilber, sondern bei dem gegenwärtigen Preise desselben. Man muss sich daher wundern, dass diese Methode bis jetzt keine Anwendung gefunden hat. Die Ursachen, die hier hindernd einwirken, sind jedoch keine andern als diejenigen, welche bei der Einführung eines jeden neuen Verfahrens ihren Einfluss geltend machen. Die Einfachheit der Apparate in den mexicanischen Amalgamationswerken stellt zunächst jeder Neuerung ein Hinderniss entgegen; ausserdem kommt in Betracht, dass man in einer Kunst, die bereits seit 3 Jahrhunderten geübt worden ist, vorzügliche Fertigkeit erlangt hat; und endlich ist zu bedenken, dass man, um der Methode Vertrauen schenken zu können, mit beträchtlichen Mengen operiren muss, und dass die Einführung eines neuen Verfahrens um so mehr mit Kosten verbunden sein wird, da in Mexico jede derartige Einrichtung sehr theuer ist.

„Da bei dem gegenwärtig üblichen Entsilberungsprocess

von allen chemischen Agentien vorzüglich das Quecksilber in Anwendung kommt, so muss der Werth desselben bei einer Vergleichung der jetzt gebräuchlichen Methode mit irgend einer andern natürlich in Betracht gezogen werden, denn es mag bei dieser letzteren nur wenig oder kein Quecksilber angewendet werden, so wird doch offenbar die Nachfrage und folglich der Preis dieses Metalls vermindert.“

„Bei einem Handelsartikel, dessen Preis, wie es in der Regel der Fall ist, von den Kosten der Produktion abhängt, würde eine Vermehrung oder Verminderung der Nachfrage wahrscheinlich keine bedeutende Schwankung des Preises zur Folge haben; aber anders verhält es sich mit dem Quecksilber; denn in Folge des Monopols kann der gegenwärtige Preis desselben das Vierfache der Gewinnungskosten betragen, und je nachdem es weniger in Anwendung kommt, könnte der Preis in einer solchen Weise sinken, dass den Unternehmern, welche bezwecken, das Quecksilber entbehrlich zu machen oder den Verlust an demselben bei der Amalgamation zu vermeiden, wenig günstige Aussichten übrig blieben.“

Ausserdem bemerkt Duport, und dies ist von Wichtigkeit, dass der Verlust an Kochsalz, welches bei meiner Methode vorzüglich in Anwendung kommt, nicht unbeachtet bleiben darf, ausser wo der Preis desselben niedrig ist. Dies ist nun in den meisten Bergwerken von Mexico nicht der Fall, da in denselben der metrische Centner oft nicht über 40 Fr. kostet. Es steht daher der Anwendung der elektrochemischen Methode Nichts entgegen wo das Kochsalz wohlfeil ist, und man darf schliessen, dass überall, wo das Kochsalz niedrig im Preise steht, dieses Verfahren anwendbar ist, vorausgesetzt, dass, wenn sich das Silber als Schwefelverbindung in den Erzen findet, auch das zur Röstung erforderliche Brennmaterial vorhanden ist. Beispielsweise führe ich *Sainte-Marie-aux-Mines* (*Haut-Rhin*) an, welches in der Nähe einer grossen Saline liegt, und dessen Erz nur schwierig nach der bisher üblichen Methode, leicht aber nach dem neuen Verfahren bearbeitet werden kann.

Der Zweck dieses kurzen Ueberblicks über mein Werk war, eine allgemeine Idee von den Untersuchungen zu

geben, welche ich über die elektrochemische Behandlung der Silber-, Blei- und Kupfererze ausgeführt habe, ohne dabei auf irgend welche Einzelheiten einzugehen.

LXXXIII.
Notizen.

1) *Ueber die Reduktion metallischen Aluminiums aus einem Stückchen Disthen in der elektrischen Flamme.*

Von Duvivier.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 1066.)

Da mir zufällig eine Bunsen'sche elektrische Kette mit 80 Elementen zu Gebote stand, kam mir der Gedanke an, in die elektrische Flamme an der Kohlenspitze des einen Pols ein kleines Stückchen Disthen zu bringen, welcher nicht sehr schmelzbar ist, weil er, wenn er eine halbe Stunde geglüht wird, nur zerfällt und weiss brennt, und nur die feinsten Theilchen schmelzen.

Dieses kleine Stückchen Disthen wurde in der elektrischen Flamme binnen 3 bis 4 Minuten vollständig geschmolzen, ja sogar die Bestandtheile desselben wurden durch die Kraft des elektrischen Stroms von einander getrennt, und das von seinem Sauerstoff befreite Aluminium erschien geschmolzen auf der Oberfläche der Substanz. Ein kleines Kügelchen schmolz vollständig heraus und plattete sich beim Erkalten ab; andere Kügelchen blieben in der geschmolzenen Masse zurück. Das offen liegende konnte ich mittelst einer Stahlspitze ritzen; es war silberweiss und seine Härte schien der des reinen Silbers gleich zu kommen.

---

2) *Zersetzung der Schwefelsäure durch Phosphorchlorid.*

Um den experimentellen Nachweis für die Bibasicität der Schwefelsäure zu liefern und zu erforschen, ob nicht der Angabe Gerhardt's entgegen zuerst nur ein Theil Wasserstoff aus dem Säurehydrat ersetzt wird, hat Williamson (Phil. Mag. 4. Ser. Vol. VII, No. 46, p. 365) die Einwirkung des PCl_5 auf $\dot{H}\dddot{S}$ studirt. Dabei fand er, dass sich eine Verbindung bildet, die aus $SO_2{}^{H\,O}_{Cl}$ besteht, d. h. eine zweibasische Schwefelsäure $SO_2{}^{H\,O}_{H\,O}$, in welcher die Elemente des HO (Wasserstoffsuperoxyds nach Will.) durch Cl ersetzt sind und welche das intermediäre Chlorprodukt zwischen dem Endprodukt SO_2Cl_2 darstellt (Will. bedient sich derselben Atomgewichte wie Gerhardt), welches durch weitere Einwirkung des Chlors und Ausscheidung von HO entsteht.

Diese Verbindung, welche der Verf. „Chlorwasserstoff-Schwefelsäure" (*chlorohydrated sulphuric acid*) nennt, siedet bei 145° C., destillirt unzersetzt über und zerlegt sich mit Wasser. Sie löst in gelinder Wärme Chlornatrium unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und giesst man sie bei gewöhnlicher Temperatur auf Stücken geschmolzenen Salpeters, so entweicht ein farbloses Gas, welches sich mit Wasser in Salpeter- und Salzsäure zerlegt und vom Verf. für NO_2Cl gehalten wird.

Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen so genau mit der von H. Rose entdeckten Verbindung S_2O_5Cl überein, dass man sie für identisch damit zu halten geneigt ist. Auch der Verf. hat dieses geargwohnt und bemerkt, dass er sich durch mehre Versuche von der Identität überzeugt habe, dass also zu Rose's Formel noch die Elemente des Wassers hinzugefügt werden müssen. Das Letztere würde in der That nothwendig sein, wenn in Berührung mit Kochsalz sich weiter nichts als Chlorwasserstoff und eine Ver-

bindung, welcher der Verf. die Formel $SO_2\begin{smallmatrix}NaO\\Cl\end{smallmatrix}$ ertheilt, bildet. Da aber der Verf. die Identität seiner und Rose's Verbindung behauptet, so musste er der Angabe Rose's, dass sich dieselbe mit NaCl in Chlor, schweflige Säure und saures schwefelsaures Natron zerlege, direct widersprechen und überdies durch analytische Belege seine Annahme von HO in ihr erhärten, was beides nicht geschehen ist.

---

3) *Bestimmung des Zinns.*

Penny hat neulich eine voluminometrische Bestimmungsmethode des Zinns mittelst $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ vorgeschlagen, bei welcher die Beendigung der Operation durch die Einwirkung des überschüssigen $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ auf Eisenoxydulsalz und Schwefelcyankalium, welche der Probe zugesetzt werden, angedeutet wird, In vielen Versuchen überzeugte sich jedoch Peter Hart (*Chem. Gaz.* Mai 1854. No. 277, p. 176) von der Unzuverlässigkeit dieser Probe, weil oft schon Schwefeleisencyanid entsteht, während noch ziemlich viel Zinnchlorür unverändert ist, und nach einigem Stehen entfärbt sich dann auch wieder die rothe Flüssigkeit. Der Verf. empfiehlt daher eine Verbesserung dieser Methode insofern, als er statt des Eisenoxydulsalzes und Schwefelcyankaliums lieber Jodkalium und Stärkekleister zur Zinnchlorürlösung hinzuzufügen vorschlägt. Dann färbt sich nach beendigter Titrirung die Flüssigkeit sogleich tief dunkelblau.

---

4) *Ueber den Algerit.*

Gegen die Annahme Dana's und Whitney's (s. dies. Journ. LXII, p. 169) sucht Hunt (Sillim. J. 2. Ser. XVII, No. 51, p. 351) seine frühere Ansicht aufrecht zu erhalten, dass Algerit kein veränderter Skapolith, sondern ein eigenthümliches Mineral sei. Er meint gegen Dana, es sei

schwierig zu erklären, wie an die Stelle des Natrons und Kalks im Skapolith Kali, Magnesia und Wasser getreten seien, und da mit diesem Mineral niemals Skapolith vorgekommen sei, so leite man, wenn es einmal eine Pseudomorphose sein soll, den Algerit besser von dem neben ihm auftretenden Idocras ab. Gegen Whitney wendet der Vf. ein, dass er nochmals Exemplare untersucht habe, ohne mehr als Spuren von phosphorsaurem Kalk und zwar weniger als im Muttergestein des Algerits zu finden, und Whitney möge wohl ein Gemenge von Apatit und Glimmer untersucht haben.

---

5) *Conistonit, eine neue Mineralspecies.*

Durch den Mineralienhändler B. Wright in Liverpool erhielt R. P. Greg (Sillim. J. 2. Ser. XVII, p. 333) eine Stufe, die auf der Kupfergrube Coniston in Cumberland gefunden war und aus einer purpurrothen Masse bestand, auf welcher calcitähnliche Krystalle eingewachsen waren.

Die Krystalle hatten muschligen Bruch, bestanden aus geraden rhombischen Prismen, ohne Spaltbarkeit, waren durchsichtig, farblos, von 2,05 spec. Gew. und 2,2 Härte. Vor dem Löthrohr wurden sie matt weiss und lösten sich mit starkem Aufbrausen in Säuren, was sie vorher nicht thaten. Der Verf. nennt das Mineral *Conistonit.*

Das Gestein, auf welchem das Mineral aufsitzt, ist vielleicht oxalsaures Kobaltoxydul.

Der Conistonit löst sich ohne Aufbrausen in Salzsäure und Salpetersäure, die Lösung giebt bei Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag. Beim Glühen entwickelt sich Wasser und Kohlensäure.

Die quantitative Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

$\dot{C}a$	21,055
$\dot{N}a$ und $\dot{M}g$	0,822
$\dddot{\overline{C}}$	28,017
$\dot{H}$	49,155
	99,049

Das Mineral ist also $\dot{Ca}\dddot{\bar{C}} + 7\dot{H}$. Dabei ist auffallend, dass ein Salz mit 7 At. $\dot{H}$ ein grösseres spec. Gew. haben soll, als dasselbe Salz mit 1 At. $\dot{H}$ (Whewellit).

Der Verf. hat die Winkel des Krystalls gemessen und giebt später (Sill. Journ. 2. Ser. XVII, p. 440) eine Verbesserung dieser Messung. Wir verweisen rücksichtlich beider auf das Original.

---

6) *Anwendung des Murexids in der Färberei.*

Nach einer Mittheilung im *Bullet. de la societé industr. d. Mulhouse* 1854, 123 hat Dr. Sacc versucht, das Murexid auf Zeuge zu fixiren, und es ist ihm gelungen, damit eine schöne Amaranthfarbe auf Wolle herzustellen.

A. Schlumberger hat diese Versuche fortgesetzt. Das Verfahren, welches ihm die besten Resultate gab, bestand in der Umwandlung des Alloxans in Murexid durch Einwirkung der Wärme. Das mit Zinnchlorid gebeizte Wollenzeug wird mit einer Alloxanlösung getränkt, getrocknet und mit einem auf 100° erhitzten Eisen überfahren oder mittelst einer durch Dampf geheizten Trommel erwärmt. Das Gewebe erhält eine schöne dauerhafte Amaranthfarbe, welche die mit Cochenille oder Rothholz erzeugten übertrifft. Nach einem Berichte von Dollfus Sohn gelingt es auch, die mit Alloxan getränkte und getrocknete Wolle durch Behandlung mit Ammoniak *dauerhaft* roth zu färben. Baumwolle und Seide nehmen keine Färbung durch das Murexid an.

Es ist zu vermuthen, dass der Purpur der Alten ebenfalls mit Murexid erzeugt war. Die Purpurschnecke wurde zermahlen und mit gefaultem Harn zerrührt. Die in diese Flüssigkeit getauchten Zeuge nahmen an der Luft allmählich die Purpurfarbe an. Da die Excremente der Schalthiere vorzüglich aus Harnsäure bestehen, so erzeugte sich bei Behandlung der gemahlenen Muscheln mit ammoniakhaltigem Wasser vielleicht Alloxan und Murexid.

---

7) *Verhalten des schwefelsauren Bleioxyds beim Glühen.*

Marchand und ich haben bei Gelegenheit unserer Untersuchungen über das Atomgewicht des Schwefels (ds. Journ. XXXI, pag. 396) angegeben, dass das schwefelsaure Bleioxyd bei starkem Glühen fortdauernd sein Gewicht vermindere und dass darnach die analytischen Methoden, welche sich auf Bestimmung des schwefelsauren Bleioxyds gründen, keiner grossen Genauigkeit fähig seien. Mehrfache Belege für unsere Angaben haben wir a. a. O. angegeben. Seitdem habe ich mehrmals Gelegenheit gehabt, unsere beschriebenen Beobachtungen bestätigt zu sehen. Dagegen findet sich in Fresenius's vortrefflichem Lehrbuche der quantitativen Analyse p. 471 bei Erwähnung unserer Versuche folgende Angabe: „Um mich zu vergewissern, in welchem Grade dies stattfinde und ob hierdurch die Methode — Blei als schwefelsaures Salz zu bestimmen — eine bemerkliche Unsicherheit bekomme, erhitzte ich 2,2151 Grm. absolut reines PbO, SO_3 zum heftigsten Rothglühen über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge. Ich konnte nicht die mindeste Gewichtsabnahme bemerken. Keinesfalls betrug sie 0,0001 Grm.“

Ich habe gesucht, den Grund zu finden, weshalb in einem Falle gar kein Gewichtsverlust eintrat, während ich oft sehr beträchtliche Gewichtsverluste und Zersetzungen des Bleisalzes beobachtet hatte. Derselbe war sehr leicht aufzufinden. Glüht man schwefelsaures Bleioxyd in einem Glaskolben oder in einem sehr gut verschlossenen Platintiegel, der in einem zweiten grösseren Tiegel eingeschlossen ist, so findet keine Gewichtsabnahme und keine Veränderung der Farbe des Bleisalzes statt. So oft man aber das Salz in offenen oder nur lose bedeckten Tiegeln über der Lampe glüht, wie es gewöhnlich bei der Analyse geschieht, so erfolgt Zersetzung und Veränderung der Farbe des Salzes in Folge der Einwirkung brennbarer Dämpfe aus der Lampenflamme. Demnach muss der reducirende Einfluss dieser Dämpfe eben so wie der des Filters auf das glühende Bleisalz sorgfältig vermieden werden, wenn schwefelsaures Bleioxyd bei Analysen geglüht wird.

Erdmann.

---

8) *Wiener Kalk.*

Das unter diesem Namen im Handel vorkommende Polirmittel ist von C. Brunner (Mitth. d. naturf. Ges. in Bern) untersucht worden. Derselbe ist ein weisses zartes Pulver, das sich mit Wasser befeuchtet nicht erhitzt. An trockner Luft zieht er nur sehr langsam Kohlensäure an, an feuchter aber schnell. Der Umstand, dass der Wiener Kalk (in gut verschlossenen Flaschen verwahrt gehalten) nur sehr wenig Wasser beim Glühen abgiebt, beweist, dass er im gebrannten Zustande entweder mechanisch gepulvert oder wahrscheinlicher nach dem Löschen noch einmal gebrannt wurde. Dass er sich jedoch, obgleich fast wasserfrei, beim Befeuchten nicht merklich erhitzt, schien auf eine chemische Verbindung zu deuten.

Die Analyse gab:

Kalk	63,46
Talkerde	33,80
Thonerde u. Spuren Eisenoxyd	2,55
Kohlensäure, Wasser u. Verlust	0,185

Wahrscheinlich wird der Wiener Kalk durch Brennen von Dolomit erhalten. Brunner hat ihn nachgebildet, indem er Dolomit von *Monte Salvadore* bei Lugano stark glühte, dann mit Wasser löschte und nochmals mehrere Stunden heftig glühte.

Die Vortrefflichkeit dieses Polirmittels beruht theils auf der Härte des fein geriebenen Pulvers, theils auf dem Umstande, dass dasselbe des Talkerdegehaltes wegen weniger leicht Kohlensäure und Wasser anzieht, als der gewöhnliche Kalk. Durch Anziehung von Kohlensäure wird er unwirksam; er muss deshalb in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

---

9) *Wirkung des Zuckers auf Metalle.*

Die Besitzer von eisernen Schiffen weigern sich, Zucker zu verladen, weil das Eisen, wie sie behaupten, durch die aus den Fässern abtropfende Flüssigkeit zerfressen werde. Wirklich fand Gladstone, dass Eisen, in Zuckerlösung ge-

stellt, im Niveau der Flüssigkeit stark angegriffen wird, während der von der Flüssigkeit bedeckte Theil blank bleibt. Die Lösung enthält Eisenoxydul, das nach und nach Sauerstoff anzieht und sich als Oxyd ablagert, während der Zucker neue Mengen von Eisen auflöst, so dass eine geringe Menge Zucker grosse Eisenbleche zerstören kann. Kein anderes Metall wird so leicht als das Eisen angegriffen, selbst Zink wird für sich wenig angegriffen.

(*L'Institut.*)

---

10) *Farbige Siegellacke.*

Bei Untersuchung französischer farbiger Siegellacke von ausgezeichneter Schönheit, unter welchen sich namentlich das rein weisse und rosenrothe auszeichneten, ergab sich, dass die färbende Substanz wesentlich aus basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd (Wismuthweiss, *Magisterium bismuthi, Blanc d'Espagne*) bestand, welchem in dem rosenrothen Siegellacke durch Carmin die schöne Rosafarbe ertheilt war. Auch das Violett war durch ein vegetabilisches Pigment in Verbindung mit Wismuthweiss gefärbt.

Es scheint, dass das Wismuth zu diesem Zwecke durch kein anderes weisses Pigment vollkommen ersetzt werden kann, da kein anderes in gleichem Grade deckend und zugleich geeignet ist, das Substrat für die organischen Pigmente zu bilden, mit welchen allein die zarten Farben einiger feinen farbigen Siegellacke erzeugt werden können.

Kohlensaure Salze, wie Bleiweiss und Kreide, eignen sich zu diesem Zwecke gar nicht, da sie beim Zusammenschmelzen mit dem gebleichten Siegellack aufschäumen, indem wahrscheinlich das Harz sich mit der Basis verbindet und Kohlensäure ausgetrieben wird.

In mehren Recepten zur Bereitung farbiger Siegellacke findet man Talkerde als weisse Farbe vorgeschrieben, besser würde sich wohl Zinkweiss eignen, um ein wohlfeileres, wenn auch minder schönes Produkt zn liefern, als das mit Wismuthweiss hergestellte. E.

---

11) *Bereitung rauchender Salpetersäure.*

Brunner (Mitth. d. naturf. Ges. in Bern) empfiehlt dazu ein Gemenge von 100 kryst. Salpeter und 5 Schwefelblumen mit 100 englischer Schwefelsäure zu destilliren. Sobald der Schwefel auf der flüssigen Mischung mit gelber Farbe schwimmt und etwa 50 Theile der Mischung übergegangen sind, wird die Vorlage gewechselt, da nun keine rauchende Säure mehr übergeht. Die Säure, welche Schwefelsäure enthält, wird nochmals destillirt und dadurch frei von Schwefelsäure erhalten. Das Destillat trennt sich in zwei Schichten, von welchen die obere Untersalpetersäure ist.

Literatur.

Handbuch der physiologischen Chemie von Prof. Dr. C. G. Lehmann. Leigzig. Verlag von Wilhelm Engelmann. 1854. gr. 8. 335 S.

Jahresbericht über die Fortschritte der reinen, pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie. Unter Mitwirkung von Buff, Dieffenbach, Ettling, Knapp, Will, Zamminer herausgegeben von Justus Liebig und Hermann Kopp. Für 1853. Erstes Heft. (Ausgegeben am 1854.) Giessen. J. Ricker'sche Buchhandlung. 1854.

Das Complementär-Colorimeter. Ausführlicheres über Construction und Anwendung desselben für Chemiker, Metallurgen, Pharmaceuten, Coloristen, Physiker, Meteorologen u. s. w. von Dr. Alex. Müller. Mit einer Lithographie. Chemnitz in Commission bei G. Ernesti. 1854.

XXXIV.
Ueber Jodamyl und dessen Einwirkung auf Zinnnatrium.

Von
Arno Grimm.

Darstellung des Jodamyls.

Das Jodamyl wurde schon früher von Cahours dargestellt, wobei er sich folgender Methode bediente *). 8 Th. Jod, 15 Th. Amylgeist und 1 Th. Phosphor lässt man bei geringer Temperatur auf einander einwirken und unterwirft hierauf das Gemenge der Destillation. Das Destillat wird einige Male ausgewaschen, mit Chlorcalcium behandelt und nochmals destillirt. Die übergehende Flüssigkeit kann nach Cahours' Angabe als reines Jodamyl betrachtet werden; dieselbe ist farblos, schwerer als Wasser, von pikantem Geschmack, knoblauchartigem Geruch und geräth bei 120° und einem Luftdrucke von 760 Mm. ins Kochen. Verfährt man jedoch auf diese Weise, so bekommt man nach meinen Versuchen nur ein Gemenge von Jodamyl und Amylgeist, welchem man den letzteren durch Waschen mit Wasser nicht entziehen kann; deshalb unternahm ich eine andere Art der Darstellung.

Vollkommen reiner Amylgeist**) wurde im Verhältniss von 8 Unzen auf 10 Unzen Jod mit solchem und einer

*) S. Erdmann's Journal Bd. XVII. S. 223 und Bd. XXII. S. 173.

**) Solcher Amylgeist wurde erhalten, indem das im Handel vorkommende Fuselöl destillirt und das bei 133° Uebergehende besonders aufgefangen wurde. Ich verwandte zur Gewinnung reinen Materials eine Quantität von 20 Pfund rohen Fuselöls, und sammelte erst dann die Flüssigkeit auf, als der Siedepunkt schon gegen eine Stunde constant geblieben war. Die Analyse dieses Amylgeistes gab folgendes Resultat:

0,378 Grm. Substanz gaben

0,943 Grm. Kohlensäure	= 68,04 p. C.	Kohlenstoff.
0,470 „ Wasser	= 13,81 „	Wasserstoff.

Oder:

kleinen Quantität Phosphor zusammengebracht und dabei im Speciellen folgendermassen operirt. Dem Amylgeist wurde eine Portion von 4—5 p. C, Wasser zugesetzt und derselbe sodann mit Jod gesättigt. Dieses geschah in einem Kolben, welchen die Flüssigkeit zu $^2/_3$ anfüllte. Hierauf goss man die Jodlösung in ein anderes gleiches Gefäss ab, erwärmte sie auf dem Wasserbade bis ungefähr 50° und fügte ein etwa $^1/_2$ Loth schweres Stück Phosphor hinzu; das Ganze schüttelte man jetzt so lange, bis Entfärbung eingetreten war. Die entfärbte Flüssigkeit wurde nunmehr in den ersten Kolben zurückgegossen, abermals mit Jod gesättigt, die Lösung wiederum mit dem Phosphor in dem anderen Kolben geschüttelt und mit der Operation in der angegebenen Reihenfolge fortgefahren, bis das Jod gänzlich verbraucht war. Da die wechselseitige Einwirkung der angewandten Substanzen stets nach einigen Minuten unter beträchtlicher Wärmeentwicklung stattfand, so durfte es eben so oft an einer Abkühlung des Kolbens nicht fehlen. Die zuletzt erhaltene, stark rauchende Flüssigkeit liess man 24 Stunden lang stehen und unterwarf sie alsdann der Destillation. Das Destillat schüttelte man mit Wasser und setzte zu demselben Jod in kleinen Quantitäten so lange hinzu, als dessen Farbe noch verschwand. Die schwerere Flüssigkeit, welche sich am Boden ausschied, wurde nun vom Wasser getrennt, abermals destillirt, das Destillat wie vorher mit Wasser gewaschen und dann einige Zeit über Chlorcalcium aufbewahrt. Das zum dritten Male über Chlorcalcium rectificirte Produkt stellte endlich eine farblose Flüssigkeit dar von angenehmem ätherischen und und frei von jedem knoblauchartigen Geruche. Dieselbe färbte sich am Lichte ein wenig violett und ergab bei der Analyse folgendes Resultat. Durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd in die weingeistige Lösung

---

			Berechn.	Gefund.
10 At.	Kohlenstoff	60	68,18	68,04
12 „	Wasserstoff	12	13,63	13,81
2 „	Sauerstoff	16	18,19	
		88	100,00	

von 0,790 Grm. Substanz erhielt man 0,860 Grm.
Jodsilber = 58,74 p. C. Jod,
während das reine Jodamyl 63,64 p. C. Jod enthält.

Dem auf diese Weise erhaltenen Produkte war demnach noch etwas Amylgeist beigemengt; daher wurde das erstere von Neuem destillirt und dabei die Temperatur des Siedepunktes bestimmt. Das Sieden begann bei circa 130° und allmählich, gleichmässig steigend, erhob sich das Quecksilber des Thermometers bis 149°, wo der Siedepunkt constant blieb. Folgendes bildet die Resultate der bei Flüssigkeiten von verschiedenen Uebergangstemperaturen vorgenommenen Jodbestimmungen und Elementaranalysen.

Jodbestimmung des Destillats, welches bei 138° überging.

0,490 Grm. Substanz gaben 0,458 Grm. Jodsilber = 50,51 p. C. Jod.

Jodbestimmung des Destillats bei 145°.

0,592 Grm. Substanz gaben 0,616 Grm. Jodsilber = 56,38 p. C. Jod.

Jodbestimmung des Destillats bei 149°.

0,444 Grm. Substanz gaben 0,516 Grm. Jodsilber = 62,79 p. C. Jod.

0,510 Grm. Substanz gaben 0,705 Grm. Jodsilber = 64,10 p. C. Jod.

Analyse des Destillats bei 149°.

0,865 Grm. Substanz gaben:
0,970 Grm. Kohlensäure = 30,57 p. C. Kohlenstoff.
0,464 „ Wasser = 5,89 „ Wasserstoff.

Den letzteren Resultaten entspricht die Formel:

$C_{10}H_{11}Jd$.

			Berechn.	Gefund.	
10 At.	Kohlenstoff	60	30,83	30,57	
11 „	Wasserstoff	11	5,53	5,89	
1 „	Jod	127	63,84	64,10	62,61
		198	100,00		

Hieraus folgt, dass erst das bei 149° übergehende Produkt als reines Jodamyl zu betrachten ist.

Eigenschaften des Jodamyls. Das vollkommen reine Jodamyl besitzt ein spec. Gew. von 1,4936 bei 20° C.*) Es

*) Nach Frankland (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIV, p. 41)

ist in Wasser gänzlich unlöslich, löst sich nur schwer in wasserhaltigem Weingeist; mit wasserfreiem aber und Aether ist es in jedem Verhältnisse mischbar.

Vergleicht man den Siedepunkt des Jodamyls mit dem des Jodäthyls, so ergiebt sich eine viel grössere Differenz, als nach der gewöhnlichen Regel, nach welcher für das Eintreten von C_2H_2 eine Erhöhung des Siedepunktes von 18^0 stattfindet, erwartet werden dürfte. Das Jodäthyl siedet nämlich bei 64^0 und demnach sollte das Jodamyl bei $64 + 3.18$, also bei 118^0 sieden, dagegen geschieht dies erst bei 149^0. Jedoch gehen aus der Vergleichung der Siedpunktsdifferenzen zwischen Chloräthyl und Jodäthyl und ferner zwischen Chloramyl und Jodamyl für beide nahezu gleiche Werthe hervor: Siedpunkt des Jodäthyls: 64^0 minus Siedp. des Chloräthyls: $12{,}5^0 = 51{,}5^0$; Siedp. des Jodamyls: 149^0 minus Siedp. des Chloramyls nach Bestimmungen von Balard: $100^0 = 49^0$. Ohne Zweifel liegt der Siedpunkt des Bromäthyls in der Mitte von beiden, also bei $124{,}5^0$.

Einwirkung des Jodamyls auf Zinnnatrium.

Lässt man auf eine Legirung von 1 Theil Natrium auf 6 Theile Zinn, welche man direct darstellt, Jodamyl einwirken, so findet je nach der Reinheit des Jodamyls eine bald mehr bald minder heftige Einwirkung statt. Enthielt das Jodamyl noch unveränderten Amylgeist, so ist die Reaction viel energischer als bei vollkommen reinem Jodamyl. Es ist jedoch für die hierbei sich bildenden Produkte von Wichtigkeit, das letztere so rein als möglich anzuwenden, weil sich denselben im entgegengesetzten Falle sehr leicht Amylgeist beimengt, welcher alsdann nur schwer zu entfernen ist. Aber auch bei Anwendung von unvermischtem Jodamyl muss durch einen Zusatz von Sand zu dem Zinnnatrium jene Reaction noch gemildert werden und überdies darf die Legirung nur in sehr fein vertheiltem Zustande mit dem Jodamyl in Berührung gebracht werden. Man operirt nun in folgender Weise.

---

siedet das Jodamyl bei 146^0 und besitzt ein specifisches Gewicht von 1,5111 bei $11{,}5^0$.

Ungefähr 5 — 6 Loth Zinnnatrium werden in einem eisernen Mörser schnell zerstossen unter Beimengung von kleinen Quantitäten Sand, dessen Menge man nach und nach so vermehrt, dass sie dem Gewichte nach etwa das Doppelte von der angewandten Legirung beträgt. Man verfährt hierbei so rasch als möglich, bringt die Mischung sofort in einen Glaskolben von circa 5 — 6 Unzen Inhalt und setzt so viel Jodamyl zu, dass das Ganze eine breiartige Masse darstellt. Nunmehr verbindet man den Kolben mit einer Destillationsröhre und lässt das Gemenge mehrere Minuten lang stehen. Beobachtet man, dass in gewöhnlicher Temperatur keine Reaction eintritt, wie dieses meistentheils der Fall ist, so muss man die Einwirkung durch Wärme unterstützen und stellt daher den Kolben auf das Wasserbad. Man entfernt ihn sogleich wiederum von demselben, wenn jene beginnt; denn jetzt geht die Einwirkung von selbst so lebhaft vor sich, dass durch die bei diesem Processe sich entwickelnde Hitze das im Ueberschuss zugesetzte Jodamyl vollständig abdestillirt. Ist die Reaction beendet, so wird der noch heisse Kolben luftdicht verschlossen. Nach der Menge des zu verarbeitenden Materials wird die nämliche Operation mit einem zweiten, dritten Kolben u. s. w. fortgesetzt. Nach vollständiger Erkaltung derselben erscheint deren Inhalt als eine trockene, gelbgefärbte, pulverförmige Masse. Dieselbe wird nun in eine Flasche entleert, welche beinahe ganz mit Aether gefüllt ist; darauf wird diese mehrere Male stark geschüttelt und das Ganze ohne Anwendung eines luftdichten Verschlusses so lange stehen gelassen, bis sich der Aether ganz klar abgeschieden hat. Die ätherische Lösung giesst man in eine andere Flasche und behandelt den Rückstand nochmals mit Aether und wiederholt überhaupt dieses Abgiessen der Lösung und das Ausziehen des Rückstandes so oft, als das letztere noch mit Erfolg zu geschehen scheint. Die tiefroth gefärbte, durchsichtige ätherische Lösung, welche sich allmählich an der Luft unter Abscheidung eines weissen Pulvers entfärbt, wird in eine geräumige Retorte gebracht, ungefähr mit $^1/_8$ wasserfreiem Weingeist versetzt und der Aether gänzlich abdestillirt.

Auf dem Boden der Retorte findet sich jetzt eine dunkelroth gefärbte, schmierige, harzige Masse, von welcher die heisse, gelbgefärbte weingeistige Lösung sogleich abgegossen und gut verschlossen wird. Während des Erkaltens scheidet sich aus dieser ebenfalls eine schwach gelbe, dicke Masse ab; die darüberstehende weingeistige Flüssigkeit ist vollkommen farblos.

Ich gehe nun über zu der Untersuchung der einzelnen Theile, welche in folgende Abschnitte zerfällt:

I. *in die Untersuchung der in der kalten weingeistigen Lösung vorkommenden Substanzen;*
II. *in die Untersuchung der aus der heissen weingeistigen Lösung während des Erkaltens abgesetzten Masse;*
III. *in die Untersuchung der harzigen, rothen Substanz, welche sich während des Abdestillirens des Aethers absetzt.*

I. Untersuchung der in der kalten, weingeistigen Lösung vorkommenden Substanzen.

Setzt man zu der kalten, weingeistigen Lösung etwas in wässrigem Weingeist gelöstes, salpetersaures Silberoxyd, so entsteht sogleich ein starker Niederschlag von metallischem Silber. Derselbe löst sich vollständig in Salpetersäure, woraus hervorgeht, dass in der fraglichen Lösung keine Jodverbindungen vorhanden sind. Sie besitzt keinen besonderen Geruch und ist fast wasserhell. Bringt man zu derselben eine Quantität Wasser, so scheidet sich ein beinahe farbloses Oel ab von terpenthinartiger Consistenz, welches sich leicht sowohl in Weingeist als auch in Aether löst.

Zu der ursprünglichen, weingeistigen Lösung wurde so lange Jod gesetzt, bis dessen Farbe nicht mehr verschwand, sodann der Weingeist grösstentheils abdestillirt und der Rückstand in der Retorte durch Ammoniak zersetzt. Es schied sich ein weisses Pulver aus, von welchem man die Lösung abfiltrirte. Das stark alkalisch reagirende Filtrat wurde zuerst mit Aether und darauf mit so viel Wasser vermischt, dass sich der erstere wieder ausschied. Derselbe wurde nun abdestillirt, wobei eine fast wasserhelle, ölige Flüssigkeit zurückblieb. Nachdem man diese

gleichfalls in Weingeist gelöst, die Lösung mit Kalilauge geschüttelt, Aether und Wasser zugesetzt und abermals von der ätherischen Lösung den Aether abdestillirt hatte, blieb als Rückstand eine ölige, farblose Flüssigkeit, welche einige Male mit verdünntem Weingeist gewaschen wurde, um den ihr möglicherweise noch anhängenden Amylgeist zu entfernen. Die ölige Substanz löste man hierauf in absolutem Weingeist, liess die Lösung auf dem Wasserbade verdunsten und trocknete dann den Rückstand unter der Luftpumpe über Schwefelsäure. Die so erhaltene Verbindung ist völlig farblos, stark lichtbrechend, von eigenthümlichem, schwachen jedoch angenehmen Geruche, von der Consistenz des Baumöles, leicht löslich in absolutem Weingeist und besonders in Aether, unlöslich in Wasser, brennt mit heller Flamme unter Verbreitung eines weissen Rauches von Zinnoxyd; die Lösungen reagiren stark alkalisch, der Geschmack jedoch ist nicht ätzend, sondern erinnert schwach an Terpenthin. Die Analyse der Substanz wurde auf folgende Weise vorgenommen. Die Bestimmung des Zinns geschah mittelst Salpetersäure. Man übergiesst die Verbindung in einer tarirten, ziemlich geräumigen Platinschale zuerst mit ein wenig verdünnter Salpetersäure und setzt sodann rauchende nach und nach zu. Eine zu heftige Einwirkung muss vermieden werden, damit durch Spritzen kein Verlust stattfindet. Man verdunstet nun auf dem Wasserbade bis zur Trockniss, setzt zum Rückstande wiederum Salpetersäure und wiederholt diese Operation noch einige Male, so lange nämlich, bis sich der Rückstand nicht mehr in der Säure löst, sondern Zinnoxyd abgeschieden zurückbleibt. Man lässt nun das Ganze auf dem Wasserbade vollkommen trocknen und erhitzt dann vorsichtig auf freiem Feuer bis zum Glühen der Schale, wobei das Zinnoxyd mit weisser Farbe zurückbleibt. Verfährt man nicht auf die angegebene Weise, wiederholt man nicht oft genug das Zusetzen der genannten Säure, so erhält man das Zinnoxyd meistentheils etwas dunkel gefärbt, ohne Zweifel durch kleine Beimengungen von Kohlenstoff; jedoch ist der hierdurch bewirkte Gewichtsunterschied in den meisten Fällen nur

höchst unbedeutend. Es ist auch rathsam, zu Zinnbestimmungen nicht mehr als höchstens 0,300 Grm. Substanz anzuwenden. Die Elementaranalyse geschah mit Kupferoxyd wie gewöhnlich.

0,290 Grm. Substanz gaben 0,108 Grm. Zinnoxyd = 29,33 p. C. Zinn.

0,434 Grm. Substanz gaben 0,161 Grm. Zinnoxyd = 29,21 p. C. Zinn.

0,564 Grm. Substanz gaben:

1,180 Grm. Kohlensäure = 57,05 p. C. Kohlenstoff.
0,540 „ Wasser = 10,64 „ Wasserstoff.

0,296 Grm. Substanz gaben:

0,630 Grm. Kohlensäure = 58,05 p. C. Kohlenstoff.
0,290 „ Wasser = 10,01 „ Wasserstoff.

Diese Basis wurde in wasserfreiem Weingeist, dem etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt war, gelöst, die Chlorverbindung durch Wasser ausgefällt, dieselbe einige Male mit schwachem Weingeist geschüttelt, hierauf in Aether gelöst und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Den Rückstand liess man 24 Stunden lang über Schwefelsäure stehen und stellte ihn zuletzt noch mit etwas Chlorcalcium zusammen. Die Chlorverbindung ergab sich als eine wasserklare, ziemlich dünnflüssige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmen Geruche, schwer löslich in 85-procentigem Weingeist, dagegen leicht in wasserfreiem und Aether; angezündet brennt sie mit hellleuchtender Flamme unter Verbreitung eines weissen Rauches von Zinnoxyd.

Zur Bestimmung des Chlors wurde die Verbindung in absolutem Weingeist gelöst, die Lösung mit Ammoniak zersetzt, hierauf mit Wasser vermischt und so lange auf dem Wasserbade verdünnt, bis der Weingeist und das Ammoniak verflüchtigt waren. Das Oxyd legte sich grösstentheils an die Wandungen des Gefässes an und die Flüssigkeit liess sich dann leicht filtriren. Das Filtrat wurde mit Salpetersäure versetzt und das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Nach dem Auswaschen mit Wasser zog man das Chlorsilber noch mehrere Male mit

Weingeist und zuletzt mit Aether aus, um jede Spur von organischer Substanz zu entfernen.

0,617 Grm. Substanz gaben 0,208 Grm. Chlorsilber = 8,33 p. C. Chlor.

0,829 Grm. Substanz gaben 0,274 Grm. Chlorsilber = 8,20 p. C. Chlor.

Nach diesen Resultaten besteht das *Radikal*, welches dem Oxyde der entsprechenden Chlorverbindung zu Grunde liegt, aus Sn_2Am_4, oder aus:

2 At.	Zinn	118	29,35
4 „	Amyl	284	70,65
		402	100,00

Das *Oxyd* besteht aus $(Sn_2Am_4)O$, oder aus:

			Berechn.	Gefunden.	
2 At.	Zinn	118	28,78	29,33	29,21
40 „	Kohlenstoff	240	58,54	58,05	57,05
44 „	Wasserstoff	44	10,73	10,64	10,01
1 „	Sauerstoff	8	1,95		
		410	100,00		

Die Formel für die *Chlorverbindung* ist: $(Sn_2Am_4)Chl$, oder:

			Berechn.	Gefunden.	
1 At.	Radikal	402	91,89		
1 „	Chlor	35,5	8,11	8,33	8,20
		437,5	100,00		

Dieses Radikal bezeichne ich als *Methstannbiamyl.*

Oben ist angegeben worden, dass, wenn man zu der weingeistigen Lösung des mit Jod gesättigten Radikalgemenges Ammoniak hinzusetzt, ein weisses Pulver gefällt wird. Dasselbe wurde mit Weingeist und etwas Salzsäure auf dem Wasserbade bis zum Kochen erhitzt, wobei sich ein Theil auf dem Boden des Gefässes in Gestalt einer öligen Flüssigkeit ausschied, welche beim Erkalten erstarrte. Sie wurde in Aether gelöst, die Lösung mit etwas Weingeist vermischt und dieselbe alsdann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schied sich eine fast geruchlose Verbindung in schönen, vollkommen weissen, nadelförmigen Krystallen aus, welche auf dem Wasserbade zu einer öligen Flüssigkeit schmolz. Diese ist in Weingeist schwer löslich, besonders in kaltem, gar nicht löslich in

Wasser, aber leicht in Aether. Die Analyse dieses Salzes wurde in folgender Weise ausgeführt. Dasselbe wurde in Weingeist gelöst, der Lösung etwas Ammoniak zugesetzt und darauf eine grosse Quantität Wasser hinzugefügt. Bei Erwärmung des Ganzen auf dem Wasserbade verflüchtigten sich der Weingeist und das überschüssige Ammoniak. Das ausgeschiedene Oxyd wurde auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt, dem Filtrate etwas Salpetersäure zugesetzt und das Chlor als Chlorsilber gefällt, welches zuletzt noch mit etwas wasserfreiem Weingeiste ausgewaschen wurde.

0,492 Grm. Substanz gaben 0,440 Grm. Oxyd = 89,43 p. C. Oxyd.

0,234 Grm. Chlorsilber = 11,76 p. C. Chlor.

0,290 Grm. Substanz gaben 0,129 Grm. Chlorsilber = 11,00 p. C. Chlor.

0,404 Grm. Substanz gaben:

0,582 Grm. Kohlensäure = 39,28 p. C. Kohlenstoff.
0,276 „ Wasser = 7,59 „ Wasserstoff.

0,532 Grm. Substanz gaben:

0,780 Grm. Kohlensäure = 39,98 p. C. Kohlenstoff.
0,374 „ Wasser = 7,81 „ Wasserstoff.

0,320 Grm. Oxyd gaben 0,178 Grm. Zinnoxyd = 43,87 p. C. Zinn.

0,229 Grm. Oxyd gaben 0,128 Grm. Zinnoxyd = 44,10 p. C. Zinn.

Berechnet man die gefundene Menge des Zinns im Oxyd auf den Zinngehalt der Chlorverbindung, so erhält man die betreffenden Werthe nach den vorhergehenden Resultaten in den Gleichungen:

100 : 43,87 = 89,43 : 39,23 Sn.
100 : 44,10 = 89,43 : 39,43 Sn.

Diese Resultate führen zu dem *Radikale* Sn_2Am_2, oder

2 At. Zinn	118	45,38
2 „ Amyl	142	54,62
	260	100,00

Das *Oxyd* entspricht der Formel: $(Sn_2Am_2)O$, oder:

1 At.	Radikal	260	97,02
1 „	Sauerstoff	8	2,98
		268	100,00

oder:

			Berechn.	Gefunden.	
2 At.	Zinn	118	44,03	43,87	44,10
2 „	Amyl	142	52,99		
1 „	Sauerstoff	8	2,98		
		268	100,00		

Die Formel der *Chlorverbindung* ist: $(Sn_2Am_2)Chl$, oder:

			Berechn.	Gefunden.	
2 At.	Zinn	118	39,93	39,23	39,43
20 „	Kohlenstoff	120	40,60	39,28	39,98
22 „	Wasserstoff	22	7,45	7,59	7,81
1 „	Chlor	35,5	12,02	11,76	11,00
		295,5	100,00		

Demnach ist das Radikal *Methylenstannamyl.*

Die bei Behandlung des weissen Pulvers mit Weingeist und Salzsäure erhaltene Lösung wurde mit Aether vermischt und dann so viel Wasser zugesetzt, dass sich der Aether wieder ausschied. Die ätherische Lösung liess, nachdem sie der freiwilligen Verdunstung überlassen war, eine ölige, etwas gelb gefärbte Masse zurück, welche bei einer Temperatur von etwa 4^0 erstarrte. Diese wurde in Weingeist gelöst und der Lösung tropfenweise ein wenig Wasser zugesetzt, wodurch sich eine weisse Masse niederschlug. Dasselbe wurde durch Filtriren getrennt, sodann in ätherhaltigem Weingeist gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Man erhielt Krystalle, welche, wie sich aus der Analyse ergab, der Formel

$$(Sn_2Am_2)Chl$$

entsprachen, nämlich:

0,334 Grm. Substanz gaben 0,154 Grm. Chlorsilber
= 11,40 p. C. Chlor.

Die von dem durch Wasser gefällten Salze abfiltrirte Lösung wurde zuerst auf dem Wasserbade und dann unter der Glocke über Schwefelsäure verdunstet. Es blieb eine gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit zurück, welche jedoch bei ungefähr 1 bis 2^0 zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dieses Salz löste sich leicht in Weingeist und

Aether und war geruchlos. Die nach der obigen Angabe ausgeführte Analyse ergab folgendes Resultat:

0,542 Grm. Substanz gaben 0,404 Grm. Chlorsilber = 18,43 p. C. Chlor.

Mit diesem Chlorgehalte lässt sich keine Formel vereinigen. Daher wurde die Verbindung von Neuem in Weingeist gelöst und durch Zusatz von etwas Wasser abermals ein Theil gefällt. Den gelöst gebliebenen Theil liess man abdunsten und stellte denselben zu diesem Behufe auch längere Zeit unter den Recipienten der Luftpumpe, ehe man die Zusammensetzung des Rückstandes durch die Analyse ermittelte.

0,610 Grm. Substanz gaben 0,500 Grm. Chlorsilber = 20,26 p. C. Chlor.

0,412 Grm. Substanz gaben bei Zersetzung mit Ammoniak:

0,352 Grm. Oxyd = 85,44 p. C. Oxyd.

0,440 Grm. Substanz gaben:

0,610 Grm. Kohlensäure = 37,79 p. C. Kohlenstoff.
0,266 „ Wasser = 6,72 „ Wasserstoff.

0,440 Grm. Oxyd gaben 0,224 Grm. Zinnoxyd = 40,15 p. C. Zinn.

Demnach enthält die Chlorverbindung 34,20 p. C. Zinn, denn 100 : 40,15 = 85,44 : 34,20.

Nach diesen Resultaten besteht das *Radikal* der genannten Verbindung und des Oxydes aus SnAm; oder:

1 At. Zinn	59	43,86
1 „ Amyl	71	56,14
	130	100,00

Die Formel für das *Oxyd* ist (SnAm)O oder:

		Berechn.	Gefund.
1 At. Zinn	59	42,75	40,15
1 „ Amyl	71	51,44	
1 „ Sauerstoff	8	5,81	
	138	100,00	

Die *Chlorverbindung* besteht aus (SnAm)Chl, oder:

		Berechn.	Gefund.
1 At. Zinn	59	35,65	34,20
10 „ Kohlenstoff	60	36,25	37,79
11 „ Wasserstoff	11	6,65	6,72
1 „ Chlor	35,5	21,45	20,26
	165,5	100,00	

Die Differenz der gefundenen Chlorquantität mit der Berechnung rührt ohne Zweifel daher, dass in dieser Verbindung noch eine kleine Menge $(Sn_2Am_2)Chl$ vorkam, daher auch der grössere Kohlenstoffgehalt, den die Analyse ergab. Ich nenne dieses Radikal *Stannamyl.*

Da die Trennung der Radikale SnAm und Sn_2Am_2 in ihren Chlorverbindungen nur sehr schwierig auszuführen ist, namentlich dem Chlormethylenstannamyl immer Chlorstannamyl in kleiner Menge beigemischt ist, so erreicht man diesen Zweck leichter durch Schwefelsäure. Dieselbe giebt nämlich mit dem Stannamyloxyd eine in Weingeist unlösliche Verbindung, während sie mit dem Methylenstannamyloxyd ein in Weingeist lösliches Salz bildet. Später wurde von dieser Trennungsmethode Gebrauch gemacht.

Aus dieser Untersuchung geht also hervor, dass in der kalten weingeistigen Lösung drei Radikale enthalten waren, nämlich:

Stannamyl: SnAm,
Methylenstannamyl: Sn_2Am_2, und
Methstannbiamyl: Sn_2Am_4.

II. Untersuchung der aus der heissen weingeistigen Lösung während des Erkaltens abgeschiedenen Masse.

Die aus der heissen weingeistigen Lösung nach dem Erkalten ausgeschiedene Masse hatte die Consistenz eines dicken Oeles und eine gelbe Farbe; ihr Geruch war nur unbedeutend. In kaltem Weingeist ist sie nur schwierig löslich, aber leicht löslich in Aether. Salpetersaures Silberoxyd bringt in der weingeistigen Lösung momentan einen Niederschlag von Silber hervor. Beim Auflösen in Aether bleibt ein weisses Pulver zurück. Die ätherische Lösung wurde abfiltrirt und zu derselben so lange Jod hinzugesetzt, bis sie damit schwach gesättigt war. Sie wurde nun mit etwas Weingeist vermischt und der Aether abdestillirt. Die rückständige weingeistige Lösung versetzte man mit Ammoniak und ein wenig Kalilauge und fügte eine grosse Portion Wasser hinzu. Es schied sich hierbei eine schmierige, ölige Masse aus, welche man, nachdem sie einige Male mit Wasser abgewaschen worden war, in

kaltem Weingeist löste; doch schied sich ebenfalls eine kleine Menge eines weissen Pulvers ab. Die weingeistige Lösung wurde auf dem Wasserbade und dann unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet. Es blieb eine zähe, schmierige Masse zurück, welche an den Fingern wie Terpenthin klebte.

0,251 Grm. dieser Substanz gaben 0,118 Grm. Zinnoxyd = 37,10 p. C. Zinn.

Dieselbe löste man in Weingeist, setzte dann etwas starke Salzsäure hinzu und fällte durch ein wenig Wasser einen Theil des Aufgelösten, der sich wiederum schmierig ausschied. Das Gefällte wurde einige Male mit Wasser ausgewaschen und die weingeistige Lösung desselben durch Ammoniak zersetzt, wodurch sich ein weisses Pulver ausschied, welches mit Aether ausgewaschen und wieder in Weingeist unter Zusatz einer kleinen Quantität Salzsäure gelöst wurde. Die durch Wasser ausgeschiedene, mit solchem mehrmals ausgewaschene und abermals in Weingeist gelöste Verbindung hinterliess nach der freiwilligen Verdunstung Krystalle von Chlormethylenstannamyl =

$$(Sn_2Am_2)Chl.$$

0,334 Grm. Substanz gaben 160 Grm. Chlorsilber = 11,85 p. C. Chlor.

Die weingeistige Lösung, aus welcher die obengenannte Verbindung durch etwas Wasser ausgefällt wurde, vermischte man mit Ammoniak, wodurch sich wiederum eine kleine Quantität des weissen Oxydes ausschied. Man filtrirte hierauf, setzte dem Filtrate Wasser hinzu und verflüchtigte den Weingeist und das Ammoniak durch Erwärmen. Man gewann so eine schmierige Masse, welche sich auf dem Boden und an den Wandungen des Glasgefässes anlegte. Dieselbe wurde nochmals in Weingeist aufgelöst, die Lösung filtrirt und auf dem Wasserbade verdunstet. Es blieb nun eine zähe, durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Masse zurück, welche sich sowohl in Weingeist als Aether leicht löste und in diesem Zustande stark alkalisch reagirte. Durch die Analyse erhielt man folgende Resultate:

0,312 Grm. Substanz gaben 0,137 Grm. Zinnoxyd = 34,64 p. C. Zinn.

0,260 Grm. Substanz gaben 0,116 Grm. Zinnoxyd = 35,21 p. C. Zinn.

0,402 Grm. Substanz gaben:

0,772 Grm. Kohlensäure = 52,36 p. C. Kohlenstoff.
0,344 „ Wasser = 9,51 „ Wasserstoff.

Dieses Oxyd wurde mit Weingeist und Salzsäure behandelt und die salzsaure Verbindung durch Wasser ausgefällt. Sie schied sich in Gestalt einer öligen, schwach gelb gefärbten Flüssigkeit aus; jedoch blieb noch eine nicht unbedeutende Menge in der wässrigen Lösung zurück, welche durch Aether ausgezogen wurde. Die durch Wasser gefällte Substanz wurde mit Wasser einige Male ausgewaschen, in Aether gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieb eine ölige Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmen Geruche zurück, welche sich leicht in Weingeist und Aether, dagegen nicht in Wasser löste. Vor der Analyse trocknete man dieselbe erst längere Zeit über Schwefelsäure unter der Luftpumpe. Die Elementaranalyse selbst ist nur schwierig auszuführen, da die Verbindung die Eigenschaft besitzt, in der Wärme zu explodiren; ohne Zweifel, indem sich Chlorzinn bildet. Wenn man daher die Verbrennung nicht mit der grössten Vorsicht leitet, so wird das Kupferoxyd fast immer in die Chlorcalciumröhre geschleudert; ja, einige Male war die Explosion so heftig, dass die Verbrennungsröhre zersprang. Man darf daher nicht viel Substanz zur Analyse verwenden; nur eine gelang in der Regel von dreien, die unternommen wurden. Die Chlorbestimmung wurde auf die Weise vorgenommen, dass die weingeistige Lösung der Verbindung mit Ammoniak und viel Wasser vermischt wurde. Nachdem der Weingeist und das Ammoniak wiederum in der Wärme waren verflüchtigt worden, filtrirte man die Lösung von dem ausgeschiedenen Oxyde ab, welches sich am Boden und an den Wandungen des Gefässes abgesetzt hatte und fällte das Chlor als Chlorsilber.

0,404 Grm. Substanz gaben 0,148 Grm. Chlorsilber = 9,06 p. C. Chlor.

0,610 Grm. Substanz gaben 0,232 Grm. Chlorsilber = 9,41 p. C. Chlor.

0,358 Grm. Substanz gaben:

0,621 Grm. Kohlensäure = 47,31 p. C. Kohlenstoff

0,334 „ Wasser = 10,36 „ Wasserstoff.

Substituirt man in der Chlorverbindung das Chlor durch Sauerstoff, so berechnet sich der Zinngehalt für die ersten aus der Analyse des Oxydes zu 32,04 p. C. und 32,56 p. C. Nach diesen Resultaten ist die Formel des *Radikals*: Sn_2Am_3, oder:

2 At. Zinn	118	35,65
3 „ Amyl	213	64,35
	331	100,00

Das *Oxyd* besteht aus: $(Sn_2Am_3)O$, oder aus:

		Berechn.	Gefunden.	
2 At. Zinn	118	34,80	34,64	35,21
30 „ Kohlenstoff	180	53,09	52,36	
33 „ Wasserstoff	33	9,74	9,51	
1 „ Sauerstoff	8	2,37		
	339	100,00		

Formel der *Chlorverbindung*: $(Sn_2Am_3)Chl$, oder:

		Berechn.	Gefunden.	
2 At. Zinn	118	32,19	32,04	32,56
30 „ Kohlenstoff	180	48,83	47,31	
33 „ Wasserstoff	33	9,31	10,36	
1 „ Chlor	35,5	9,67	9,06	9,41
	366,5	100,00		

Die Ausscheidungen aus der heissen, weingeistigen Lösung waren demnach ein Gemenge von Sn_2Am_2 und Sn_2Am_3, welches letztere Radikal ich *Methstannamyl* benenne.

III. Untersuchung des dunkelroth gefärbten, harzigen Radikalgemenges, welches sich aus der ersten, mit Weingeist vermischten ätherischen Lösung während des Abdestillirens des Aethers abscheidet.

Das aus der ursprünglichen, mit Weingeist versetzten ätherischen Lösung während des Destillirens abgeschiedene, rothe Radikalgemenge hatte ganz das Ansehen eines rothgefärbten Harzes. Das erstere schmilzt leicht in der Wärme, brennt mit heller Flamme unter starker Entwickelung eines weissen Rauches von Zinnoxyd, wird von Sal-

petersäure mit grosser Heftigkeit oxydirt, ist in Weingeist fast unlöslich, löst sich jedoch sehr leicht in Aether mit tiefrother Farbe auf. Bei der Lösung bleibt noch ein gelb gefärbtes Pulver zurück, welches aber nach längerem Liegen an der Luft weiss wird. Die von demselben abfiltrirte Lösung wurde mit wasserfreiem Weingeist vermischt; es schied sich ein ziegelmehlfarbiges Pulver ab, welches zu einer harzigen, rothen Masse zusammenbackte. Die darüberstehende Flüssigkeit hatte eine rothgelbe Farbe. Zu derselben wurde nach und nach Wasser hinzugesetzt, wodurch eine gelbgefärbte, schmierige Masse sich absetzte, während die ätherisch-weingeistige wässrige Lösung sich vollständig entfärbte. Die folgende Untersuchung umfasst daher:

1. die Analyse des gelben Pulvers;
2. die Bestimmung der durch Weingeist abgeschiedenen rothen, harzigen Substanz;
3. die Analyse der durch Wasser ausgeschiedenen Stoffe.

1. *Analyse des gelben Pulvers.*

Dieses Pulver, welches nach längerem Liegen an der Luft eine weisse Farbe annahm, hinterliess beim Auflösen in Weingeist, dem etwas Salzsäure beigesetzt wurde, eine kleine Menge eines gelb gefärbten Körpers. Die Lösung selbst zersetzte man durch Ammoniak, setzte hierauf viel Wasser zu und vertrieb durch Erwärmung den Weingeist und das Ammoniak. Es schied sich ein blendend weisses, lockeres Pulver ab, welches getrocknet und dann mit Weingeist und etwas Schwefelsäure in der Wärme behandelt wurde. Hierbei blieb ein Theil ungelöst, indess ein anderer sich löste. Der ungelöste Theil wurde auf einem Filter einige Male mit Weingeist, dann mit Wasser, wieder mit Weingeist und zuletzt mit Aether ausgewaschen und dann getrocknet. Er stellte ein schneeweisses Pulver dar. Zur Bestimmung der Schwefelsäure digerirte man das Salz mit Weingeist und Ammoniak, sammelte das ausgeschiedene Oxyd auf einem Filter und fällte die Schwefelsäure aus dem mit etwas Salzsäure versetzten Filtrat.

0,500 Grm. Substanz gaben 0,319 Grm. schwefelsauren Baryt = 21,90 p. C. Schwefelsäure.

0,520 Grm. Substanz gaben 0,333 Grm. schwefelsauren Baryt = 21,98 p. C. Schwefelsäure.

Das Oxyd dieses Salzes wurde bei 100° ausgetrocknet und das Zinn auf die oben angegebene Weise bestimmt.

0,371 Grm. Substanz gaben 0,200 Grm. Zinnoxyd = 42,53 p. C. Zinn.

Diese Resultate stimmen mit der *Formel* (SnAm)O für das *Oxyd* und (SnAm)O, SO_3 für das schwefelsaure Salz, oder:

Oxyd.

		Berechn.	Gefund.
1 At. Zinn	59	42,75	42,53
1 „ Amyl	71	51,45	
1 „ Sauerstoff	8	5,80	
	138	100,00	

Schwefelsaures Salz.

		Berechn.	Gefunden.	
1 At. Zinn	59	33,15		
1 „ Amyl	71	31,89		
1 „ Sauerstoff	8	4,49		
1 „ Schwefelsäure	40	22,47	21,90	21,98
	178	100,00		

Das schwefelsaure Salz, welches sich in Weingeist löste, wurde durch Wasser aus der weingeistigen Lösung gefällt; es schied sich als eine zähe Masse aus, welche nach einiger Zeit erhärtete und zu Pulver gerieben werden konnte. Man wusch es hierauf mehrere Male mit Wasser aus, löste es in absolutem Weingeist und verdunstete die Lösung. Das Salz trocknete zu einer durchsichtigen Masse ein, die nach dem vollständigen Austrocknen ebenfalls leicht zerreiblich war.

0,590 Grm. Substanz gaben 0,226 Grm. schwefelsauren Baryt = 13,14 p. C. Schwefelsäure.

0,450 Grm. Oxyd dieses Salzes gaben 0,250 Grm. Zinnoxyd = 43,82 p. C. Zinn.

Diese Resultate stimmen für die *Formel* (Sn_2Am_2)O für das *Oxyd*; nämlich:

		Berechn.	Gefund.
2 At. Zinn	118	44,03	43,82
2 „ Amyl	142	52,99	
1 „ Sauerstoff	8	2,98	
	268	100,00	

Das *schwefelsaure Salz dieses Oxydes* entspricht demnach der *Formel:* $(Sn_2Am_2)O,SO_3$ oder:

		Berechn.	Gefund.
2 At. Zinn	118	38,31	
2 „ Amyl	142	46,11	
1 „ Sauerstoff	8	2,59	
1 „ Schwefelsäure	40	12,99	13,14
	308	100,00	

2. *Bestimmung der durch Weingeist ausgeschiedenen rothen harzigen Substanz.*

Das aus der ätherischen Lösung durch Weingeist gefällte harzige Radikalgemenge wurde in Aether gelöst, die Lösung reducirte Silbersalz momentan; sie wurde mit Jod gesättigt und hierauf mit einer weingeistigen Ammoniaklösung geschüttelt. Es schied sich ein weisses Pulver aus, welches abfiltrirt, mit Aether gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wurde. Dieses Pulver war ein Ge menge von (SnAm)O und von $(Sn_2Am_2)O$; dasselbe behandelte man mit Weingeist und etwas Schwefelsäure und verfuhr dabei im Speziellen wie oben.

0,500 Grm. des in Weingeist unlöslichen Salzes gaben:
0,315 Grm. schwefelsauren Baryt = 21,62 p. C. Schwefelsäure.

0,699 Grm. des in Weingeist löslichen Salzes gaben:
0,267 Grm. schwefelsauren Baryt = 13,11 p. C. Schwefelsäure.

Die von dem Niederschlage abfiltrirte, mit Ammoniak versetzte ätherische Lösung hatte anfangs eine schwach gelbe Farbe; nach einiger Zeit aber trat vollständige Entfärbung ein. Sie wurde mit Wasser und Salzsäure geschüttelt und von der abgeschiedenen ätherischen Lösung der Aether abdestillirt; hierbei blieb eine terpenthinartige, bernsteingelbe Masse zurück.

0,510 Grm. Substanz gaben 0,316 Grm. Chlórsilber = 15,32 p. C. Chlor.

0,316 Grm. Substanz gaben 0,200 Grm. Chlorsilber = 15,65 p. C. Chlor.

Die Chlorbestimmung geschah ganz in der schon angegebenen Weise, indem man die Verbindung in Weingeist löste und durch Ammoniak zersetzte. Diese Ver-

bindung wurde hierauf in der weingeistigen Lösung mit etwas Kalilauge geschüttelt; es schied sich eine zähe Masse aus, welche sich an die Wandungen des Glases anlegte. Nach längerem Auswaschen in Wasser löste man dieselbe in Aether und verdunstete die alkalisch reagirende Lösung. Es hinterblieb ein durchsichtiger, zäher, beinahe fester und geruchloser Rückstand, welcher sich in Weingeist schwer, in Aether dagegen leicht löste.

0,303 Grm. dieses Oxydes gaben 0,227 Grm. Zinnoxyd = 59,10 p. C. Zinn.

0,290 Grm. dieses Oxydes gaben 0,216 Grm. Zinnoxyd = 58,75 p. C. Zinn.

Hieraus ergiebt sich für das *Radikal* eine Zusammensetzung von Sn_2Am oder:

2 At. Zinn	118	62,41
1 „ Amyl	71	37,58
	189	100,00

Somit entspricht das *Oxyd* der Formel $(Sn_2Am)O$ oder:

		Berechn.	Gefunden.	
2 At. Zinn	118	59,89	59,10	58,75
1 „ Amyl	71	36,04		
1 „ Sauerstoff	8	4,06		
	197	100,00		

Für die *Chlorverbindung:* $(Sn_2Am)Chl$ oder:

		Berechn.	Gefunden.	
2 At. Zinn	118	52,56		
1 „ Amyl	71	31,63		
1 „ Chlor	35,5	15,81	15,32	15,65
	224,5	100,00		

Das Radikal Sn_2Am nenne ich *Bistannamyl.* Demnach besteht das ganze Gemenge aus den Radikalen: Sn_2Am, $SnAm$, Sn_2Am_2.

3. *Analyse der durch Wasser ausgefällten Substanz.*

Die durch Wasser ausgefällte Substanz wurde in Aether gelöst. Die Lösung reducirte ebenfalls salpetersaures Silberoxyd; sie wurde mit Jod gesättigt, mit etwas Weingeist vermischt und hierauf der Aether abdestillirt. Die zurückgebliebene weingeistige Lösung schüttelte man mit Ammoniak, wodurch sich ein weisses Pulver niederschlug.

Letzteres wurde in Weingeist und Salzsäure gelöst, aus der Lösung die salzsaure Verbindung durch Wasser gefällt, ausgewaschen, dann wieder in Weingeist gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Man erhielt als Rückstand Krystalle, welche schon nach dem äusseren Ansehen der Formel (Sn_2Am_2)Chl entsprachen.

0,300 Grm. Substanz gaben 0,140 Grm. Chlorsilber = 11,55 p. C. Chlor.

Die von dem Pulver abfiltrirte weingeistige und ammoniakalische Lösung wurde mit etwas Salzsäure übersättigt, mit Aether vermischt und durch einen grossen Zusatz von Wasser die ätherische Lösung der Chlorverbindung abgeschieden. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit zurück, welche man in Weingeist löste und die Verbindung dann durch Wasser ausfällte. Dieselbe wurde mit Wasser ausgewaschen, dann längere Zeit unter der Luftpumpe stehen gelassen und zuletzt mit Chlorcalcium in Berührung gebracht.

0,428 Grm. Substanz gaben 0,210 Grm. Chlorsilber = 12,14 p. C. Chlor.

0,394 Grm. Substanz gaben:

0,674 Grm. Kohlensäure = 46,65 p. C. Kohlenstoff.
0,360 „ Wasser = 10,15 „ Wasserstoff.

Aus diesen Resultaten liess sich keine Formel berechnen. Daher löste man die Verbindung wiederum in Weingeist und fällte durch tropfenweises Zugiessen von Wasser einen Theil derselben, welcher sich als schmierige Masse ausschied, aber binnen Kurzem beinahe fest wurde. Aus der weingeistigen Lösung dieser Masse erhielt man Krystalle von (Sn_2Am_2)Chl. Denjenigen Theil, welcher nach dem Zusatz von Wasser noch gelöst blieb, mischte man mit Aether, schied alsdann die ätherische Lösung durch Wasser aus, verdunstete dieselbe erst in dem Wasserbade und hierauf unter der Luftpumpe und stellte den Rückstand zuletzt noch mit etwas Chlorcalcium zusammen.

0,436 Grm. Substanz gaben 0,197 Grm. Chlorsilber = 11,18 p. C. Chlor.

0,283 Grm. Substanz gaben:

0,486 Grm. Kohlensäure = 46,82 p. C. Kohlenstoff.

0,240 „ Wasser = 9,42 „ Wasserstoff.

Ohne Zweifel ist auch dieser Verbindung noch eine kleine Menge (Sn_2Am_2)Chl beigemengt gewesen; doch stimmen die Resultate wenigstens ziemlich genau für (Sn_2Am_3)Chl: oder:

			Berechn.	Gefund.
2	At. Zinn	118	32,20	
30	„ Kohlenstoff	180	49,11	46,82
33	„ Wasserstoff	33	9,00	9,42
1	„ Chlor	35,5	9,69	11,18
		366,5	100,00	

Hieraus folgt, dass die Substanz, welche durch Wasser aus der weingeistigen Lösung gefällt wurde, ein Gemenge war von Sn_2Am_2 und Sn_2Am_3.

Das ganze Radikalgemenge, welches also aus der ursprünglichen, mit Weingeist versetzten, ätherischen Lösung, nachdem der Aether abdestillirt worden war, sich ausschied, besteht demnach aus den Radikalen:

Sn_2Am.

$SnAm$.

Sn_2Am_2.

Sn_2Am_3.

Die Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser das zuletzt genannte Radikalgemenge ausgeschieden wurde, enthielt nur noch Spuren von Radikalgemengen aufgelöst; denn durch salpetersauses Silberoxyd war kaum noch die Spur eines Niederschlages von metallischem Silber zu erhalten.

Zu den genannten Radikalen muss nun noch dasjenige hinzugerechnet werden, welches der Formel Sn_2Am_4 entspricht und Methstannbiamyl genannt worden ist, woraus dann folgt, dass durch die Untersuchung im Ganzen 5 verschiedene Zinnamylradikale aufgefunden werden konnten. Was das relative Verhältniss betrifft, in welchem diese Radikale entstehen, so bilden sich in grösster Menge Sn_2Am_2 und Sn_2Am_3; diesen folgt SnAm und hierauf erst Sn_2Am und Sn_2Am_4.

Will man eine Trennung der Radikale vornehmen in der Absicht, die verschiedenen Verbindungen derselben darzustellen, so kann man einige Methoden in Anwendung bringen, welche schneller zum Ziele führen, als der bereits beschriebene Weg. Von diesen sollen einige hier in der Kürze noch mitgetheilt werden.

Erstens. Die ätherische Lösung des Radikalgemenges, welches bei der Extraction der durch Einwirkung von Jodamyl auf Zinnnatrium erhaltenen Masse gewonnen wird, wird mit Weingeist vermischt und der Aether abdestillirt. Nach dem Erkalten wird die weingeistige Lösung von dem Ausgeschiedenen getrennt, mit Jod gesättigt und durch Aether die Verbindung von $(Sn_2Am_4)Jd$ ausgezogen. Das Radikal dieser Verbindung nämlich bleibt vollständig in der weingeistigen Lösung zurück. Die ausgeschiedene Masse wird nun in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Jod gesättigt, der Aether abdestillirt und der Rückstand in absolutem Weingeist gelöst. Man schüttelt nun die weingeistige Lösung in etwas Kalilauge, die man jedoch nicht in zu grossem Ueberschuss anwendet, wodurch eine weisse, salbenartige Masse ausgefällt wird. Diese ist ein Gemenge von $(Sn_2Am)O$, $(Sn_2Am_2)O$ und $(SnAm)O$, während im Weingeist grösstentheils das Oxyd von Sn_2Am_3 gelöst bleibt. Jedoch findet sich von diesem Oxyde auch noch ein Theil in dem genannten Absatze. Der Niederschlag wird jetzt von dem Gelösten getrennt und mit Aether behandelt. $(SnAm)O$ und $(Sn_2Am_2)O$ bleiben ungelöst, während sich $(Sn_2Am)O$ und $(Sn_2Am_3)O$ in Aether lösen.

Die Trennung des ungelösten Oxydgemenges geschieht, wie bereits oben angegeben, am besten durch Schwefelsäure. Hat man jedoch eine nicht zu geringe Quantität, so kann man die beiden Oxyde auch in Weingeist und etwas Salzsäure lösen und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es krystallisirt dann zuerst $(Sn_2Am_2)Chl$ heraus. Von dem in Aether gelösten Theile wird der Aether abdestillirt und der Rückstand mit kaltem Weingeist behandelt, welcher $(Sn_2Am)O$ grösstentheils ungelöst lässt, während sich $(Sn_2Am_3)O$ in demselben löst.

Hat man nun die Oxyde, so bietet die Darstellung der Salze keine weiteren Schwierigkeiten dar. Eine vollständige Trennung ist jedoch kaum auszuführen, wenn man nicht mit ziemlich grossen Quantitäten arbeitet. Der Grund liegt darin, dass selbst die Oxyde $(SnAm)O$ und $(Sn_2Am_3)O$ in Weingeist nicht ganz unlöslich sind. Das Gleiche gilt auch von der Löslichkeit des Oxydes $(Sn_2Am)O$, so dass sich immer den einzelnen Radikalen kleine Mengen der anderen beimischen, weshalb stets wieder neue Trennungen vorgenommen werden müssen. Am leichtesten und reinsten erhält man die beiden erstgenannten Verbindungen $(SnAm)O$ und $(Sn_2Am_2)O$ und eben so diejenige von $(Sn_2Am_4)O$. Dagegen ist die Darstellung des reinen Oxydes von $(Sn_2Am_3)O$ mit vielen Schwierigkeiten verknüpft, weil dasselbe die anderen aufzulösen vermag.

Sättigt man die ursprüngliche, ätherische Lösung sogleich mit Jod und lässt man dieselbe längere Zeit stehen, so scheiden sich, besonders in der Kälte, kleine weisse Krystalle aus, welche aus Weingeist umkrystallisirt werden können. Dieselben schmelzen sehr leicht und fühlen sich fettig an wie Butter; von diesen jedoch erhielt ich nur so kleine Mengen, dass eine ausführliche Analyse unmöglich war; das Material reichte nur hin zu einer Jod- und Zinnbestimmung.

0,285 Grm. Substanz gaben 0,080 Grm. Zinnoxyd = 22,27 p. C. Zinn.

0,495 Grm. Substanz gaben 0,217 Grm. Jodsilber = 23,68 p. C. Jod.

Diese Resultate stimmen zu der *Formel* $(Sn_2Am_4)Jd$, oder:

		Berechn.	Gefund.
2 At. Zinn	118	22,12	22,27
4 „ Amyl	284	53,68	
1 „ Jod	127	24,01	23,68
	529		

Zweitens. Man lässt die ätherische Lösung des gesammten Radikalgemenges, der man etwas Weingeist zusetzt, an der Luft langsam verdunsten. Indem sich die Radikale nach und nach oxydiren, scheiden sich die Oxyde von $SnAm$ und Sn_2Am_2 allmählich aus, indess die anderen

in der weingeistigen Lösung zurückbleiben. Die Lösung wird hierauf verdunstet und der Rückstand wiederum mit Weingeist behandelt, welcher die Oxyde von Sn_2Am_3 und Sn_2Am_4 löst, dasjenige von Sn_2Am hingegen grösstentheils hinterlässt. Da sich die beiden ersteren nun fast gleich verhalten, so ist die Trennung derselben kaum auszuführen; nur die entsprechenden Chlorverbindungen lassen sich in folgender Weise scheiden. Man sättigt die weingeistige Lösung der Oxyde mit Salzsäure; setzt man dann tropfenweise Wasser hinzu, so scheidet sich im Anfange die Verbindung $(Sn_2Am_3)Chl$ fast ganz rein aus, während die Verbindung $(Sn_2Am_4)Chl$ selbst in wässrigem Weingeist ziemlich leicht löslich ist.

Es bleibt mir noch übrig, einige Worte über die Eigenschaften der Radikale und deren Verbindungen hinzuzufügen, wobei ich jedoch bemerke, dass die specielle Untersuchung so viel Material in Anspruch nahm, dass mir eine weitere Verfolgung des Gegenstandes, eine nähere Erforschung der einzelnen Verbindungen, nur in sehr beschränkter Weise noch möglich war, weshalb auch der wesentliche Zweck dieser Abhandlung kein anderer sein kann, als die Feststellung der Radikale, welche durch Einwirkung des Jodamyls auf Zinnnatrium gebildet werden. Das Studium der Verbindungen, welche jene zu bilden vermögen, muss daher einer zweiten Arbeit vorbehalten bleiben. Wie aus einer allgemeinen Uebersicht über die Zusammensetzung dieser Radikale hervorgeht, correspondiren dieselben zum Theil denen, welche das Zinn mit dem Aethyl bildet. Nur konnte bei der Einwirkung des Jodamyls auf das Zinnnatrium kein dem *Aethstannäthyl* entsprechendes Radikal $= Sn_4Am_5$ aufgefunden werden; dafür aber trat hier ein neues auf, nämlich dasjenige von der *Formel* Sn_2Am_4, von dem die Reihe der Stannäthyle kein correscondirendes Glied bis jetzt besitzt.

Die bis jetzt erhaltenen einzelnen Radikale sind:

Das	Radikal:	Sn_2Am	Bistannamyl,
„	„	$SnAm$	Stannamyl,
„	„	$Sn_{.}Am_2$	Methylenstannamyl,
„	„	Sn_2Am_3	Methstannamyl und
„	„	Sn_2Am_4	Methstannbiamyl.

Im Allgemeinen erscheinen sämmtliche Radikale als fettartige, schmierige Massen, welche in Wasser unlöslich sind, sich dagegen mit Leichtigkeit in Aether lösen. Was ihre Löslichkeit in Weingeist betrifft, so ist dieselbe um so geringer, je mehr die Radikale Zinn enthalten: so ist das Bistannamyl wahrscheinlich ganz unlöslich in Weingeist, sehr schwer löslich sind jedenfalls Stannamyl und Methylenstannamyl, denn diese scheiden sich gemeinschaftlich mit dem erstgenannten schon aus der mit Weingeist versetzten ätherischen Lösung des ganzen Radikalgemenges während des Abdestillirens des Aethers fast vollständig aus. Leichter löslich als die vorhergehenden Radikale ist das Methstannamyl und noch mehr das Methstannbiamyl, welche beide auch nach dem Erkalten des Weingeistes noch vollständig in demselben gelöst bleiben. Die zwei letztgenannten Radikale haben eine schwachgelbe Farbe, während diejenige des Gemenges der drei ersteren tief rothbraun erscheint. Ich kann nicht entscheiden, ob diese Färbung sämmtlichen drei Radikalen zukommt, vermuthe jedoch, dass sie wesentlich nur dem Bistannamyl angehört.

An der Luft verhalten sich diese Radikale ziemlich indifferent, rauchen nicht und nehmen noch viel weniger Sauerstoff unter Entzündung auf; sie schliessen sich in dieser Beziehung vollständig an die Stannäthyle an. Auch besitzen sie keinen besonders hervortretenden Geruch, reibt man aber ein wenig von den verschiedenen Substanzen zwischen den Fingern, so bemerkt man einen widerlichen, schwer zu bezeichnenden Geruch, welcher an denjenigen ... ert, welchen man beobachtet, wenn man Zinn ... len Fingern längere Zeit reibt. Bringt man die ... mit rauchender Salpetersäure zusammen, so

werden sie mit grosser Heftigkeit oxydirt, wobei gewöhnlich eine starke Verpuffung und ein Umherspritzen der Masse stattfindet; eine Entzündung tritt hierbei in der Regel nicht ein. Lässt man die ätherische oder weingeistige Lösung an der Luft freiwillig verdunsten, so findet eine sehr rasche Absorption des Sauerstoffs statt, welche sich augenblicklich daran zeigt, dass sich die Lösung, besonders wenn sich in derselben Stannamyl und Methylenstannamyl befinden, sogleich unter Absatz eines weissen Pulvers trübt. Die rothgefärbte Lösung entfärbt sich im gleichen Verhältniss, woraus hervorgeht, dass auch diese Farbe nur den Radikalen, wahrscheinlich nur dem Bistannamyl eigenthümlich ist. Bringt man diese Radikale mit den Salzbildern zusammen, so findet eine äusserst heftige Reaction statt; lässt man z. B. Brom tropfenweise auf das Radikalgemenge fallen, so ist die Einwirkung mit einer sehr beträchtlichen Wärmeentwicklung verbunden. Eine solche bemerkt man auch, wenn man einer sehr concentrirten ätherischen Lösung dieser Verbindungen eine weingeistige Lösung von Jod oder Brom zusetzt; bei hinreichendem Zusatz geräth alsdann die ganze Masse ins Kochen. Dabei verschwindet die Farbe, sowohl des Radikals als auch des Haloids. Die Oxyde sämmtlicher Radikale stehen bezüglich der Verwandtschaft dem Ammoniak nach; denn sie können durch dasselbe aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden. Dagegen reagiren die Lösungen stark alkalisch und bläuen rothes Lakmuspapier ganz ähnlich wie die Alkalien selbst. Ein erheblicher Unterschied zwischen den Stannamylen und Stannäthylen besteht darin, dass fast sämmtliche Verbindungen der ersteren und namentlich diejenigen mit den Haloiden, geruchlos erscheinen, während bekanntlich die Verbindungen des Meth- und Aethstannäthyls mit den Salzbildern durch einen intensiven Geruch sich auszeichnen, welcher nur von wenigen Körpern übertroffen wird. Auch dadurch sind die Stannamyle charakterisirt, dass sie viel weniger Neigung haben, krystallisirbare Verbindungen zu bilden, da allein den Haloidverbindungen des Methylenstannamyls diese Fähigkeit zukommt. Endlich sind sämmtliche Radikale

der letzteren Gruppe nicht flüchtig und das Gleiche gilt auch von allen Verbindungen, welche dieselben zu bilden vermögen.

Das Bistannamyl (Sn_2Am). *Das Oxyd* dieses Radikales stellt eine terpenthinartige, in der Kälte spröde, vollkommen durchsichtige Masse dar, welche in absolutem Weingeist nur schwer, dagegen leicht in einer Mischung von Aether und Weingeist oder in reinem Aether löslich ist. *Die Chlorverbindung* ist ebenfalls eine dicke, durchsichtige, in Aether und Weingeist lösliche Masse; in gleicher Form erscheint auch das *schwefelsaure Salz.*

Das Stannamyl ($SnAm$). *Das Oxyd* des Stannamyls stellt ein blendend weisses, amorphes, ganz geruchloses Pulver dar, welches in Aether beinahe gänzlich unlöslich ist; von kochendem Weingeist jedoch wird er in geringer Menge aufgenommen; die Lösung reagirt schwach alkalisch. *Das Chlorstannamyl* erscheint bei einer Temperatur von 15—20^0 und darüber in Gestalt eines dicken, durchsichtigen Oeles, welches aber bei 4 oder 5^0 zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dasselbe besitzt einen sehr schwachen, kampherähnlichen Geruch, fühlt sich fettartig an und brennt mit heller Flamme, deren Saum eine grüne Färbung zeigt. In Weingeist und Aether ist diese Verbindung leicht löslich. *Das schwefelsaure Salz* stellt ein weisses, amorphes Pulver dar, welches in Wasser und Aether vollkommen unauflöslich ist und auch von Weingeist nur in höchst geringer Menge aufgenommen wird.

Das Methylenstannamyl (Sn_2Am_2). *Das Oxyd* dieses Radikales gleicht vollkommen dem des vorhergenannten, so dass beide dem äusseren Ansehen nach nicht zu unterscheiden sind. *Die Chlorverbindung* krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in deutlichen, säulenförmigen Krystallen heraus. Sie besitzt einen etwas stärkeren Geruch als die vorigen und unterscheidet sich wesentlich von dem *Chlorstannamyl* durch ihre schwierigere Löslichkeit in Weingeist, weshalb auch beide in dieser Form von einander getrennt werden können. Die erstere schmilzt bei etwa 70^0 zu einer öligen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. *Das schwefelsaure Salz* trocknet, wenn

es aus der weingeistigen Lösung durch Abdampfen erhalten wird, zu einer amorphen, vollkommen durchsichtigen Masse ein, die sich durch Reiben in ein blendend weisses Pulver verwandelt; doch legt sich dasselbe gleich einem Harze an die Wandungen der Reibschale und an das Pistill fest an, Dieses Salz ist in Weingeist leicht löslich; schlägt man es aus der weingeistigen Lösung durch Wasser nieder, so erhält man es als ein flockiges, weisses Pulver. Letzteres backt bei ungefähr 100° zu einer harzigen Masse zusammen. Setzt man daher zu der obigen Lösung kochendes Wasser, so scheidet sich die Verbindung in Gestalt eines harzigen Klumpens aus, welcher aber nach dem Erkalten vollständig erhärtet.

Methstannamyl (Sn_2Am_3). *Das Oxyd* dieses Radikals ist eine dickölige, durchsichtige Masse. Dasselbe erhält man leicht, wenn man die ätherische Lösung der Chlorverbindung mit ein wenig einer weingeistigen Kalilösung schüttelt und dann viel Wasser zusetzt, wodurch sich die ätherische Lösung des Oxydes ausscheidet. Dieses nun bleibt nach dem Verdunsten des Aethers rein zurück.

Die Chlorverbindung stellt ein schwach gelbgefärbtes, durchsichtiges, in Wasser unlösliches Oel dar, welches in Weingeist leicht löslich ist und durch Wasser wiederum ausgefällt werden kann. *Das schwefelsaure Salz* erhält man am besten, wenn man zu der weingeistigen Lösung des Oxydes etwas Schwefelsäure zufügt und dann die Verbindung durch Wasser ausfällt. Nachdem man dieselbe einige Male mit Wasser abgewaschen hat, löst man sie nochmals in Weingeist und lässt diesen verdunsten. Die schwefelsaure Verbindung bleibt dann ebenfalls in Gestalt einer durchsichtigen, amorphen Masse zurück, welche sowohl in Weingeist als Aether ziemlich löslich ist.

0,666 Grm. Substanz gaben 0,210 Grm. schwefelsauren Baryt = 10,82 p. C. Schwefelsäure.

		Berechn.	Gefund.
1 At. Methstannamyloxyd	339	89,45	
1 „ Schwefelsäure	40	10,55	10,82
	379	100,00	

Das Methstannbiamyl, Sn_2Am_4. Dieses Radikal erhält man aus der weingeistigen Lösung, nachdem sich bereits die anderen Verbindungen während des Erkaltens der heissen Lösung abgesetzt haben. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich jenes als eine farblose, ölige Flüssigkeit aus, ist jedoch stets mit etwss Methstannamyl vermischt. Die letztere löst sich leicht in Weingeist und Aether. Sättigt man die weingeistige Lösung des Radikales mit Jod, zersetzt man hierauf die Jodverbindung mit ein wenig schwacher Kalilauge, fügt man noch Aether und Wasser hinzu, so erhält man eine ätherische Lösung des *Methstannbiamyloxyds:* $(Sn_2Am_4)O$, und durch Verdunstung des Aethers das reine Oxyd in Gestalt eines vollkommen farblosen, dünnflüssigen, in Weingeist leicht löslichen Oeles. Die Lösung reagirt stark alkalisch; das Oxyd selbst besitzt einen angenehmen Geruch, welcher an Jasmin erinnert. *Das Chlormethstannbiamyl* erscheint ebenfalls als ein farbloses Oel, das schon in wasserhaltigem Weingeist sich löst, aber durch einen grösseren Zusatz von Wasser aus der Lösung gefällt wird. Dasselbe ist dünnflüssiger als das Chlormethstannamyl. *Die Jodverbindung* besitzt die Fähigkeit, in niederer Temperatur zu krystallisiren; doch schmilzt sie leicht zu einer öligen Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften eines fetten Oeles besitzt.

Innigst fühle ich mich verpflichtet, ehe ich diese Abhandlung schliesse, Herrn Professor Löwig ebensowohl für das ehrende Vertrauen, welches mir die Uebertragung dieser Untersuchungen bekundet, als auch für die rathende und fördernde Theilnahme und die ausgezeichnete Sorgfalt, womit Derselbe die ganze Arbeit leitete und überwachte, meines wärmsten und dauerndsten Dankes zu versichern.

LXXXV.
Ueber die Zersetzung des Bromäthyls durch Kali und Alkohol.

Von

Marcellin Berthellot.

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. tom. XXVI, p. 25.)

Wird Kaliumalkohol mit Jodäthyl zusammengebracht, so bildet sich nach Williamson gewöhnlicher Aether:

$$C_4H_5KO_2 + C_4H_5J = C_8H_{10}O_2 + KJ.$$

Williamson schliesst hieraus, dass ein Molekül Aether $C_8H_{10}O_2$ aus der Vereinigung zweier Moleküle Alkohol $C_4H_6O_2$ hervorgeht, und die doppelte Menge Kohlenstoff enthält. Diese Betrachtungsweise führte ihn zu der Darstellung der zusammengesetzten Aetherarten, die er erhielt, indem er z. B. Kaliumalkohol auf Jodmethyl oder Jodamyl reagiren liess:

$$C_4H_5KO_2 + C_2H_3J = C_6H_8O_2 + KJ.$$

Ich glaubte, dieselben Resultate würden auch eintreten, wenn man statt des Kaliumalkohols ein Gemisch von Alkohol und Kali anwendete.

In der That ist die Bildung des gewöhnlichen Aethers durch Einwirkung des Chloräthyls auf eine alkoholische Kalilösung schon längst von Balard angegeben worden.

Ich habe gefunden, dass auch bei Anwendung des Bromäthyls der gewöhnliche Aether gebildet wird. Erhitzt man Bromäthyl 8 bis 10 Stunden lang in geschlossenen Gefässen mit einer alkoholischen Kalilösung, so wird es vollständig zersetzt.

Ich suchte nun zu entscheiden, ob sich diese Aetherbildung mittelst einer alkoholischen Kalilösung von der Reaction Williamson's wesentlich unterscheide. Die Entstehung des Aethers kann nämlich auf doppelte Weise erklärt werden:

1) Das Bromäthyl vertauscht direct sein Brom gegen den Sauerstoff des Kalis:

$$C_4H_5Br + KO = C_4H_5O + KBr.$$

Nach dieser Ansicht würde eine einfache Substitution stattfinden, und der Alkohol würde nur die Rolle eines gewöhnlichen Lösungsmittels spielen.

Hiernach würde sich die Aequivalenz des Bromäthyls C_4H_5Br und des gewöhnlichen Aethers C_4H_5O ergeben; die bisher angenommene Formel des letzteren C_4H_5O wäre also beizubehalten.

2) Die Reaction kann aber auch durch die gleichzeitige Wirkung der drei gegenwärtigen Körper, des Alkohols, des Kalis und des Bromäthyls veranlasst sein:

$$C_4H_5Br + KO + C_4H_6O_2 = C_8H_{10}O_2 + KBr + HO.$$

Demnach entspräche der Vorgang den Reactionen Williamson's und die Formel des Aethers würde sein

$$C_8H_{10}O_2.$$

Nach der ersten Erklärung liefert ein Aequivalent Bromäthyl C_4H_5Br ein Aequivalent gewöhnlichen Aether C_4H_5O. Das Gewicht des angewendeten Alkohols ist ohne Einfluss; derselbe kann sogar durch irgend ein anderes Lösungsmittel des Kalis und Bromäthyls ersetzt werden, ohne dass die Reaction eine Veränderung erleidet.

Zufolge der zweiten Annahme liefert ein Aequivalent Bromäthyl ein Aequivalent Aether $C_8H_{10}O_2 = 2C_4H_5O$, also doppelt so viel Aether als im ersten Fall. Der Alkohol tritt mit in die Reaction ein, die Menge desselben muss der Menge des Bromäthyls äquivalent sein; und, wenn man statt des Alkohols Holzgeist anwendet, so muss statt des gewöhnlichen Aethers Aethylmethyläther $C_6H_8O_2$ gebildet werden.

Ich habe nun folgende Versuche angestellt:

1) 22 Grm. Bromäthyl wurden mittelst 15 Grm. Kali und 12 Grm. absoluten Alkohol zersetzt; nach sechs- bis achtstündiger Einwirkung bei 100° wurden 12 Grm. gewöhnlichen Aethers abdestillirt.

Wenn der Aether durch einfache Substitution des Broms durch Sauerstoff entstanden wäre, so würden 22 Grm. Bromäthyl 7½ Grm. desselben gegeben haben. Wenn

aber der Alkohol an der Reaction mit Theil genommen hat, so mussten 22 Grm. Bromäthyl 15 Grm. Aether liefern.

Aus dem Versuche geht also hervor, dass der Alkohol bei der Reaction eine wesentliche Rolle spielt.

2) 6 Grm. Bromäthyl wurden bei 100° durch überschüssiges Kali und 2 Grm. absoluten Alkohol zersetzt.

Wenn der Alkohol bei der Reaction betheiligt ist, so verlangen die 6 Grm. Bromäthyl wenigstens $2^1/_2$ Grm. Alkohol; die angewendeten 2 Grm. können also nicht hinreichen und die Reaction muss unvollständig sein.

Der Versuch bestätigte dies. Nach 10- bis 12-stündiger Einwirkung bei 100° erhielt ich eine Flüssigkeit, welche leichter als Wasser war und aus einem Gemisch von gewöhnlichem Aether und unzersetztem Bromäthyl bestand.

Ein Ueberschuss von Kali kann also je nach der Menge des gegenwärtigen Alkohols in derselben Zeit und bei gleicher Temperatur das Bromäthyl vollständig oder nur theilweise zersetzen.

3) Bromäthyl giebt beim Erhitzen mit Kali und Holzgeist Aethylmethyläther. Dies beweist ebenfalls die Theilnahme des Lösungsmittels bei der Reaction und die Identität der Reaction mit den von Williamson angegebenen.

4) So wurde ich darauf geführt, mittelst Glycerin, Bromäthyl und Kali eine eigenthümliche, ätherartige Verbindung, das Diäthylin, $C_{14}H_{16}O_6$, darzustellen.

Die Bildung desselben wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2C_4H_5Br + 2KO + C_6H_8O_6 = C_{14}H_{16}O_6 + 2KBr + 2HO.$$

Die Entstehung dieses Körpers ist insofern merkwürdig, als das Glycerin an der Reaction Theil nimmt, ohne dass es ein Lösungsmittel ist, denn es löst weder das Bromäthyl noch das Diäthylin.

Die angeführten Thatsachen scheinen mir zu beweisen, dass eine alkoholische Kalilösung dieselbe Wirkung auf Bromäthyl äussert, als der Kaliumalkohol. Durch die Anwendung des Kalis anstatt des Kaliums bei den Versuchen

Williamson's wird die Darstellung der von ihm entdeckten zusammengesetzten Aetherarten leichter und minder kostspielig werden.

Ueber die Reproduktion des Alkohols aus Aether.

Vor einiger Zeit habe ich nachgewiesen, dass gewöhnlicher Aether, wenn derselbe in verschlossenen Gefässen bis 360° mit Benzoësäure, Buttersäure, Palmitinsäure erhitzt wird, mit diesen Körpern Verbindungen eingeht und Benzoëäther, Butteräther und Palmitinäther liefert. Diese Aetherarten geben bei der Zersetzung durch Kali wieder Alkohol.

Die Reactionen sind vollständig, und es scheint sich kein Nebenprodukt zu bilden. Allein im Allgemeinen wird immer nur eine geringe Menge des angewendeten Aethers umgewandelt.

Ich habe versucht, diese Umwandlung zu vervollständigen, indem ich Schwefelsäure anwendete, welche die Aetherbildung sehr begünstigt.

Destillirt man ein Gemenge von 1 Gewichtstheil Aether mit 3 Theilen Buttersäure und 7 bis 8 Theilen Schwefelsäure, so geht Wasser, etwas Buttersäure und sehr viel Butteräther über. Zugleich entwickelt sich ölbildendes Gas. Die Reaction beginnt bei 170°; bei dieser Temperatur schwärzt sich das Gemisch und Butteräther und ölbildendes Gas fangen gleichzeitig an sich zu entwickeln. Die Temperatur steigt langsam bis 200°. Bei 215° verkohlt die ganze Masse und wird teigig; alsdann unterbreche ich die Operation.

Unter diesen Umständen gaben mir 10 Theile gewöhnlicher Aether:

17,9 Th. Buttersäureäther,	entsprechend	5,7	umgewandelt.	Aether
und 2,1 „ ölbildendes Gas*),	„	2,7	„	„
		8,4		

*) 1,5 Grm. Aether lieferten über Wasser 270 C.-C. Gas. 100 Th. dieses Gases reducirten sich bei der Behandlung mit Brom auf 6. Der Rückstand brannte mit der Flamme des Kohlenoxydgases. Zugleich schien sich schweflige Säure zu entwickeln.

Ein Sechstel des Aethers ist verloren gegangen oder hat eine besondere Zersetzung erlitten (schwarze Substanzen, Kohlenoxydgas). Der Verlust an Buttersäure, welche theils in freiem Zustande, theils als Butteräther aufgefangen wurde, betrug fast ein Viertel.

Der so erhaltene Butteräther ist fast vollkommen rein, er siedet fast durchgängig bei 119°. Wird er in verschlossenen Gefässen mit Kali behandelt, so geht die Zersetzung nur langsam vor sich und erfordert, wenn sie vollkommen sein soll, bei 100° 15 Stunden. Die destillirte Flüssigkeit gab mir mehrere Grammen Alkohol; sie ist flüchtig, entzündlich, besitzt charakteristischen Geschmack und Geruch, mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss und scheidet sich auf Zusatz von kohlensaurem Kali von demselben ab etc.

Schwefelsäure begünstigt also die Verbindung des Aethers und der Buttersäure und gestattet hiernach den grössten Theil (fast zwei Drittel) des ersteren in Alkohol umzuwandeln.

LXXXV.

Ueber die Constitution des Tannin und der Gallussäure.

Von

E. Robiquet.

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. tom. XXVI, p. 29.)

In meinen früheren Untersuchungen habe ich unentschieden gelassen, ob das Tannin mit der Gallussäure einfach isomer, oder ob es eine Verbindung der Gallussäure mit einem dem Zucker oder Gummi analogen Kohlehydrat ist. Folgende Thatsachen, welche ich beobachtet habe, waren nicht geeignet, die Frage zu entscheiden, denn, welche Methode man auch anwenden mag, um das

Tannin in Gallussäure zu verwandeln, so ist die Umwandlung doch nie vollständig; ein Theil des Tannins wird verändert und bildet eine amorphe und schleimige Masse, welche einige Eigenschaften der Gummiarten besitzt. Verfährt man auf dem Wege der Gährung, so findet sich diese Substanz in den Flüssigkeiten wieder; bewirkt man dagegen die Umwandlung mittelst verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich zugleich mit der Gallussäure eine den Huminsäuren analoge Verbindung, und man muss natürlich vermuthen, dass das Tannin durch die Schwefelsäure zunächst in Gallussäure und die gummiartige Substanz zerlegt worden ist, welche später verkohlt.

Auch kann man trotz aller möglichen Sorgfalt bei keinem Verfahren mehr als die Hälfte des angewendeten Tannins an wasserhaltiger Gallussäure erhalten. Hierauf berufen sich diejenigen, welche annehmen, dass die Gallussäure in dem Tannin in derselben Form präexistirt, wie die Benzoësäure in der Hippursäure. In der That stimmt die Formel des Tannins mit der Formel der bei 100° getrockneten Gallussäure überein; wäre nun die letztere mit ersterem isomer, so müsste das erhaltene Produkt (die Gallussäure) wenigstens eben so viel wiegen, als das angewendete Tannin. Ich sage wenigstens eben so viel, weil die Umwandlung bei Gegenwart von Wasser vor sich geht, und die Gallussäure mithin Wasser aufnehmen und nicht mehr der bei 100° getrockneten Säure entsprechen würde.

Eine genauere Prüfung lässt jedoch erkennen, dass bei der Umwandlung des Tannins in Gallussäure die Zersetzung eines grossen Theiles unvermeidlich ist; und man sieht leicht, dass die Veränderung eines Tannin-Moleküls vollständig und ohne Zerlegung vor sich geht. Ist das Tannin einmal so verändert, so ist es nicht mehr fähig, Gallussäure zu geben, und es verwandelt sich in einen amorphen, schleimigen Körper. Aus diesem Grunde kann die Gewichtsmenge der nach der Scheele'schen Methode erhaltenen Gallussäure nicht einmal die Hälfte von der Menge des Tannins betragen, welches in den Galläpfeln enthalten ist, und ebendeshalb kann das in den Eichen-

rinden enthaltene, schon veränderte Tannin niemals Gallussäure geben.

Folgende Versuche scheinen meine Ansicht zu bestätigen:

Eine wässrige Lösung von reinem Tannin wurde in einem verschlossenen Gefässe 8 Tage lang bei einer Temperatur von 25 bis 30⁰ dem Einflusse von Pektase ausgesetzt. Die geringe Menge des noch unveränderten Tannins wurde durch Leim und die Gallussäure durch neutrales essigsaures Blei gefällt. Nach 24 Stunden hatte sich der Niederschlag vollständig zu Boden gesetzt; die darüber stehende Flüssigkeit war klar und farblos. Dieselbe enthielt, wie die Prüfung in Soleil's Saccharimeter ergab, auch nicht die geringste Spur Zucker oder Gummi. Der grösseren Sicherheit wegen zersetzte ich das in der Lösung enthaltene essigsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, filtrirte und verdampfte vorsichtig. Es blieb, obgleich ich über 200 Grm. Flüssigkeit angewendet hatte, kein Rückstand. —

In dem Tannin ist also weder Zucker noch Gummi, noch irgend ein anderer Körper mit der Gallussäure verbunden. Wenn sich das Tannin unter dem Einflusse der Pektase oder der Schwefelsäure in Gallussäure verwandelt, so tritt eine einfache Erscheinung einer molekularen Umwandlung ein, welche die Aufnahme von Wasser zur Folge hat, eben so wie sich der Rohrzucker unter dem Einflusse der Bierhefe in Fruchtzucker verwandelt, bevor er in Alkohol und Kohlensäure zersetzt wird.

LXXXVII.
Ueber die Erscheinungen der Paarung und die Formeln, durch welche dieselben ausgedrückt werden.

Von

Nicolas Beketoff.

(Bullet. de la classe physico-math. de l'Acad. des sc. d. Saint-Petersb. t. XII, p. 370.)

Die Verbindungen, welche man gegenwärtig als gepaarte Körper bezeichnet, wurden früher von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachtet. Berzelius und Liebig rechneten zu denselben nur die gepaarten Säuren und betrachteten die zusammengesetzten Aetherarten als Salze, während die Amide eine Classe für sich bildeten. Gerhardt hat versucht, die Bildung aller dieser Verbindungen unter einem einzigen Gesichtspunkt zusammenzufassen, indem er von den beiden Gesetzen der *Basicität* und der *Rückstände* ausging*). Die Definition, welche Gerhardt von den Paarungserscheinungen giebt, ist folgende: Zwei Substanzen verbinden sich unter Elimination der Elemente von Wasser (oder Salzsäure etc.); das entstehende Produkt ist eine gepaarte Verbindung; aus dieser können die primären Körper, durch deren Zusammentreten die Verbindung entstanden ist, wieder gewonnen werden, indem sie dieselben Elemente wieder aufnehmen. Diese Definition ist, wie Strecker**) schon bemerkt hat, zu weit, da alle doppelte Zersetzungen unter derselben begriffen sind. Andererseits stellt Gerhardt die Erscheinungen der Paarung mit denen der metaleptischen Substitution zusammen, indem er die ersteren als Substitutionen durch Rückstände

---

*) *Precis de chim. organ. 1844—45; Ann. chim. Ph. 3. 1848. tom. XXIV. Laur. et Gerh. Rech. sur les anilides. C. R. par L. et G. 1851 p. 129. Gerh. sur la basicité des acides.*

**) Ann. der Chemie und Pharmacie. 1848, Bd. LXVIII, p. 47.

(*substitutions par résidus*) bezeichnet; er verwechselt sie sogar bisweilen, wie wir nachher zeigen werden. Ueberdies können die meisten chemischen Erscheinungen, selbst die der directen Verbindungen*), als doppelte Substitutionen betrachtet werden; und hiernach erlangen die Reactionen eine vorzügliche Symmetrie; allein dies genügt nicht, um den chemischen Charakter aller dieser Erscheinungen zu bestimmen. Nur dann kann man sich Rechenschaft über eine chemische Reaction geben, wenn man die Rolle, welche die umgelagerten Elemente spielen, und die Zustandsveränderungen, welche resultiren können, in Betracht zieht. Von diesem Gesichtspunkt aus habe ich früher die Bildung der gepaarten Verbindungen untersucht, und ich habe für diese Art von Reactionen eine Formel gegeben, welche mir allgemeiner zu sein scheint, als die Formel Gerhardt's (oder Strecker's), welche unter dem Namen des Gesetzes der Basicität bekannt ist.

Wir wollen z. B. an dem Benzoëäther die Bildung der zusammengesetzten Aetherarten betrachten. Man kann vier Hauptarten der Entstehung derselben unterscheiden. Die gewöhnlichste und, so zu sagen, die normale findet bei der gegenseitigen Einwirkung des Alkohols und der Benzoësäure statt.

$$\text{I.}\quad \overset{2\text{ v.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \overset{2\text{ v.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} = \overset{2\text{ v.}}{H_2O} + \overset{2\text{ v.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O}$$

Nach Gerhardt wird diese Reaction durch die allgemeine Gleichung $\overset{-O}{a} + \overset{-H_2}{b} = H_2O + y$ ausgedrückt; die-

---

*) Viele betrachten z. B. die Bildung der Chlorwasserstoffsäure durch Chlor und Wasserstoff als eine doppelte Zersetzung:

$$\begin{matrix}HCl\\HCl\end{matrix} = \begin{matrix}HCl\\ClH\end{matrix}$$

Für diese Ansicht entscheiden die schönen Untersuchungen von Favre und Silbermann über die Differenz der bei dieser Reaction frei werdenden Wärme, je nachdem das angewendete Chlor der Sonne ausgesetzt war oder nicht. Diese Differenz soll durch eine vorläufige Zersetzung herbeigeführt werden, welche das Licht in den Molekulen des Chlors veranlasst.

(Inst. 1848.)

selbe besagt, dass die Benzoësäure (a) durch das elektronegative Element, den Sauerstoff, der Alkohol dagegen durch das elektropositive Element, den Wasserstoff, wirksam ist. Der Versuch kann uns keinen Nachweis geben, ob der Vorgang so wie es die Gleichung angiebt, stattfindet, oder nicht; doch werden uns die andern Bildungsweisen hierüber Aufschluss ertheilen. Bei der Einwirkung des ätherschwefelsauren Kalis auf benzoësaures Kali tritt folgende Reaction ein:

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O, SO_3 = K_2O, SO_3 + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Aus dieser Reaction können wir ersehen, woher der eliminirte Wasserstoff, welcher hier durch 2K vertreten ist, stammt, und wir erkennen zugleich den chemischen Charakter dieses Wasserstoffs. Woher der Sauerstoff kommt, zeigen uns die beiden folgenden Fälle. Die Bildung des Benzoëäthers aus Benzoylchlorür und Alkohol geht in folgender Weise vor sich:

$$\text{III.}\quad C_7H_5OCl + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = HCl + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Die Reaction kann hier nur auf eine Weise erklärt werden. Die organischen Gruppen C_7H_5O und C_2H_5 sind dieselben wie in den beiden ersten Fällen; das zweite Aequivalent Sauerstoff des Aethers stammt aus dem Alkohol; doch ist dies wenig wichtig, und da er in den beiden organischen Verbindungen dieselbe Rolle spielt, muss man annehmen, dass er aus jeder von beiden herstammen kann.

Dies bestätigt folgender Versuch: Erhitzt man Jodäthyl und benzoësaures Kali in einer Retorte bis auf 70° in der Weise, dass das destillirende Jodäthyl wieder zurückfliesst, so erhält man, wie sich erwarten lässt, Jodkalium und Benzoëther*). Das ist die letzte Art der Aetherbildung

$$\text{IV.}\quad \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}O + C_2H_5J = JK + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

---

*) Die Bildung des Benzoëäthers mittelst Jodäthyl und Benzoësäure gelingt selbst in verschlossenen Gefässen nicht.

Hier stammt das zweite Aequivalent Sauerstoff offenbar aus der Benzoëgruppe.

Bei allen denjenigen Reactionen, bei welchen die organischen Rückstände (*résidus*) von $C_7H_5O_2$ und C_2H_5 bis C_7H_5O und C_2H_5O variiren können, bleiben die Gruppen C_7H_5O und C_2H_5 während der Umlagerung der chemischen Aequivalente unverändert. Das eliminirte metallische Element (Wasserstoff, Kalium etc.) geht immer aus beiden reagirenden Substanzen hervor, wenn die eliminirte Verbindung zweibasisch ist, und nur in dem Falle, dass der eine Körper eine wasserfreie Verbindung ist, und mithin nur ein Volumen Wasserstoff eliminirt wird, rührt es von nur einem der Körper her.

Die Meisten nehmen an, dass sich dieser Wasserstoff ausserhalb der organischen Gruppe befindet; die Formeln von Berzelius, Liebig und Gerhardt (welchen letztern wir den Vorzug geben, weil sie die Symmetrie der Reactionen und überhaupt die Gesetze der Basicität besser erkennen lassen) drücken dies in gleicher Weise aus.

Dieser Wasserstoff ist nicht allein durch die Rolle, welche er bei den uns hier angehenden Erscheinungen spielt, charakterisirt, sondern überhaupt durch die Eigenschaft, von Metallen vertreten zu werden, wie dies z. B. im Kaliumalkohol der Fall ist. Er unterscheidet sich hier von dem der Säuren (in welchen er basisch ist) nur dadurch, dass weniger leicht Metalle an seine Stelle treten. Da er aber in allen Paarungserscheinungen dieselbe Rolle spielt, nennen wir ihn *Paarungswasserstoff* (*hydrogéne de copulation*) und benutzen ihn als Grundlage einer allgemeinen Gleichung für die Paarung und Basicität. Gerhardt hat vor 12 Jahren eine ähnliche Gleichung vorgeschlagen, welche von Strecker modificirt worden ist; allein gegenwärtig kann dieselbe, wie sich zeigen wird, nicht mehr als gültig betrachtet werden.

Gerhardt drückt sein Gesetz der Basicität durch die Gleichung $a + b - 1 = Z$ aus, welche besagt, dass die Basicität Z des Produktes gleich ist der um die Einheit verminderten Summe der Basicitäten der reagirenden Körper. Unser Beispiel No. I. wird nach diesem Gesetze

durch die Gleichung $0 + 1 - 1 = 0$ ausgedrückt, welche angiebt, dass das Produkt der Paarung des Alkohols, dessen Basicität $= 0$ ist, mit einer einbasischen Säure immer neutral ist. Strecker bemerkt in der schon angeführten Abhandlung, dass Gerhardt's Gesetz nur in einigen Fällen der Paarung der Säuren gültig ist, und schlägt statt desselben folgendes vor: $a + b - \frac{n}{2} = Z$, wo n die Anzahl der Aequivalente des eliminirten Wassers angiebt*). Diese Formel scheint allgemeiner und hat den Vortheil, für $\frac{n}{2}$ einen Werth zu geben, welcher von der Reaction selbst abhängig ist, während diese Zahl in Gerhardt's Gleichung einen völlig willkührlichen Werth hat; allein bei der Anwendung beider Gleichungen ergiebt sich keine wesentliche Verschiedenheit, weil in den meisten Fällen nur ein Aequivalent Wasser (oder 2 bei Bezeichnung durch 4 Vol.) eliminirt wird, und dann $\frac{n}{2}$ oder n in beiden Gleichungen denselben Werth haben.

In den Fällen, wo mehr als ein Aequivalent Wasser austritt, betrachtet Gerhardt die Reaction als mehrere successive Copulationen; er subtrahirt also so oft die Einheit, als ein Aequivalent Wasser eliminirt wird.

Doch sind diese Gleichungen nur in einigen besonderen Fällen und besonders da gültig, wo eine Paarung von Säuren mit neutralen oder basischen Körpern, deren Basicität in der Formel durch 0 ausgedrückt ist, stattfindet.

In den letzten Jahren hat Gerhardt eine allgemeine Methode zur Darstellung der Anhydride der einbasischen Säuren entdeckt. Zufolge seiner Untersuchungen sind diese neuen Verbindungen als das Produkt der Paarung zweier Aequivalente von Säuren zu betrachten. Wendet man das

---

*) Bei der Bezeichnung durch 2 Vol. ist die Gleichung

$$a + b - n = Z$$

zu schreiben, weil da, wo die Bezeichnung durch 4 Vol. eine Elimination von 2 Aeq. Wasser angiebt, jene die Elimination von nur 1 Aeq. verlangt. Strecker hat dies selbst schon bemerkt.

Gesetz G.'s auf diese Reaction an, so hat man folgende Gleichung: 1 + 1 — 1 = 1. Strecker's Formel

$$(a + b - \frac{n}{2} = Z)$$

giebt denselben Werth für Z; folglich müsste das Produkt der Reaction, die wasserfreie Säure, das Anhydrid, eine einbasische Säure sein, während ein vollkommen neutraler Körper entsteht, welcher sich nur unter Wiederaufnahme der Elemente des eliminirten Wassers in zwei Aequivalente Säure zerlegt.

Wir führen noch ein Beispiel an. Williamson und Chancel haben Verbindungen erhalten, in welchen zwei Aequivalente Alkohol gepaart sind. Wollte man die Gleichung G.'s oder S.'s auf die Entstehung derselben anwenden, so würde man für Z einen negativen Werth finden (0 + 0 — 1 = — 1), welcher hier keinen Sinn hat.

G.'s Gesetz ist also nicht allgemein gültig, und dies scheint darin den Grund zu haben, dass dasselbe nicht auf dem Princip der Erscheinungen, auf welche es sich bezieht, basirt ist.

Die drei angeführten Reactionen sind folgende:

A. $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} O = H_2O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\} O$ Bildung des Benzoëäthers.

B. $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} O = H_2O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\} O$ Bild. der essigs. Benzoës.

C. $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} O = H_2O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C\,H_3\end{matrix}\right\} O$ Bildung d. Methyläthyläthers.

Das Princip der Reaction ist in allen Fällen dasselbe, und obgleich die Summen der Basicität nach den Gleichungen von G. und S. verschieden sind (1, 2 und 0), so sind doch die Produkte durchgängig neutrale Körper, Anhydride, *welche nicht fähig sind, neue Paarungen einzugehen* (dies ist von Wichtigkeit); berücksichtigt man aber den Umstand, dass alle diese primären Verbindungen dieselbe Anzahl von Elementen von metallischem Wasserstoff (oder von Wasser nach Liebig's Formeln) oder von Paarungswasserstoff, wie wir ihn genannt haben, enthalten, so findet man die Erklärung und die natürliche Ursache von der

Aehnlichkeit der Reaction und der chemischen Eigenschaften der Produkte.

Von diesem Wasserstoff ausgehend habe ich eine Gleichung für die Paarung gefunden, und ich werde zeigen, dass das Gesetz der Basicität nur als ein besonderer Fall derselben zu betrachten ist. Diese Gleichung hat die Form $aH + bH - cH = zH$ oder einfach $a + b - c = z$. Die Coefficienten oder die Glieder a und b bezeichnen die Anzahl der Aequivalente des Paarungswasserstoffs oder des Metalls in den primären Verbindungen, c die Anzahl der Elemente von Wasserstoff oder Metall, welche in Form von Wasser, Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure etc. oder in Form von Salzen abgeschieden worden sind, und z die Anzahl der in der gepaarten Verbindung gebliebenen metallischen Elemente. Für die Körper, welche ein Atom Paarungswasserstoff enthalten, werden die Reactionen A, B und C durch dieselbe Gleichung $1 + 1 - 2 = 0$ ausgedrückt. Dies besagt, dass das gepaarte Produkt neutral und unfähig ist, ohne Zersetzung neue Paarungen einzugehen. Wenn der eine Körper a zwei oder drei Atome Paarungswasserstoff enthält, wie dies z. B. bei dem Anilin und dem Ammoniak der Fall ist, während $b = 1$ ist (z. B. in der Benzoësäure), so wird $z = 1$ für das Anilin und $= 2$ für das Ammoniak sein; hierdurch wird ausgedrückt, dass das Benzanilid noch einmal eine Paarung eingehen kann, oder kurz, dass es ein Amid vom zweiten Grad ist, und dass das Benzamid noch zweimal mit einem andern Körper gepaart werden kann, oder dass es ein Amid vom ersten Grade ist. Die angeführte Gleichung giebt also die Anzahl der möglichen Paarungen an, oder, wie wir es genannt haben, den Grad der Paarung (für die gepaarten Körper). Die Alkohole, die einbasischen Säuren, die Imidbasen und die Imide werden also durch 1, die zweibasischen Säuren, die Amidbasen und die Monamide durch 2, die dreibasischen Säuren und das Ammoniak, der Phosphorwasserstoff (PH_3) und Arsenwasserstoff (AsH_3) durch 3 ausgedrückt.

Die Gleichung giebt also, im weitesten Sinne genommen, den Grad der Paarung an; bei den Säuren aber, bei

welchen der Wasserstoff die Rolle eines wirklich basischen Elementes spielt, das doppelte Zersetzungen mit den Oxyden und Salzen eingeht, fällt der Grad der Paarung mit der Basicität zusammen, und dann drückt die Gleichung diese beiden Eigenschaften zugleich aus. Bei der Paarung zweier Säuren (B) ist demnach die Gleichung $1 + 1 - 2 = 0$ wirklich eine Gleichung für die Basicität. In dem Falle jedoch, wo sich Säuren mit neutralen oder basischen Körpern paaren, markirt man der grössern Genauigkeit wegen den Wasserstoff der Säure durch einen Strich, das negative Glied c, welches dann die Summe des Wasserstoffs von zwei etwas verschiedenen Funktionen bezeichnet, muss dann durch ein anderes Glied $\frac{\bar{c} + c}{2}$ ersetzt werden, weil beide Körper, wie wir gezeigt haben, eine gleiche Menge von demselben eliminiren. Eben so ist an die Stelle von Z zu setzen $\bar{Z} - z$. Diese Modification ist jedoch nur dann nöthig, wenn die reagirenden Körper mehr als ein Aequivalent Paarungswasserstoff enthalten. Um z. B. die Bildung der Oxaminsäure auszudrücken, haben wir die Gleichung $\bar{a} + b - \frac{\bar{c} + c}{2} = \bar{Z} + z$ oder $\bar{2} + 3 - (\bar{1} + 1) = \bar{1} + 2$ *). Dies ist die allgemeine Gleichung für alle Amidsäuren, welche von einer zweibasischen Säure abstammen, und es wird durch dieselbe ausgedrückt, dass das Produkt eine einbasische Amidsäure ist, in welcher das Ammoniak noch zwei Grade der Paarung erfahren kann. Die dem Anilin entsprechende Säure wird durch $\bar{1} + 1$ auszudrücken sein und die des Biäthylamins z. B. durch $\bar{1}$. Die Bildung

*) In neuerer Zeit betrachtet Gerhardt (dies. Journ. LXII, 49) die Imide als Amide, in denen 2 Vol. Wasserstoff durch eine organische Gruppe, welche mit 2 Vol. Wasserstoff äquivalent ist, vertreten sind. Hierzu führt auch unsere Gleichung

$$\bar{a} + b - \left(\frac{\bar{c} + c}{2}\right) = \bar{z} - z,$$

welche für die Imide $\bar{2} + 3 - (\bar{2} + 2) = 0 + 1$ wird, woraus sich ergiebt, dass die Imide, wie die Diamide, Amide vom zweiten Grade sind.

des Oxamids würde in folgender ähnlicher Weise zu formuliren sein:

$$\bar{a} + 2b - \left(\frac{\bar{c} + c}{2}\right) = \bar{z} + z$$

$$\text{oder } \bar{2} + 2.3 - (\bar{2} + 2) = 0 + 4 \text{ oder } 2.2.$$

Diese Beispiele scheinen hinreichend zu sein, um die Gültigkeit der angegebenen Gleichung zu beweisen. Sie beziehen sich alle auf die einfachsten, so zu sagen normalen Fälle, nämlich auf die Paarung von Hydriden unter Elimination von Wasser; allein die Gleichung ist auch für die Bildung der Chloranhydride und andere ähnliche Reactionen gültig. Die Reaction No. III. ist durch die Gleichung $\bar{0} + 1 - 1 = 0$ und die Reaction No. IV. durch $\bar{1} + 0 - \bar{1} = 0$ ausgedrückt, weil der eine der Körper keinen Paarungswasserstoff und der eliminirte Körper HCl oder JK nur ein metallisches Element enthält. Dieselbe Gleichung gilt auch bei der Bildung der Anhydride unter Einwirkung eines Chloranhydrids auf ein Salz. Auf diese Weise sind jene erhalten worden, doch haben wir bei dem Beispiel (B) vorgezogen, ihre Entstehung auf die normale Reaction zurückzuführen, um die Analogie derselben mit andern Reactionen deutlich zu machen; man sieht übrigens, dass man nach unserer Gleichung in jedem Falle denselben Ausdruck erhält. Dies geschieht nicht bei Anwendung der Gleichung von G. und S.; dieselbe giebt für die zusammengesetzten Aetherarten von Williamson und Chancel $Z = -1$ und für die Anhydride $Z' = 0$, während die normalen Reactionen $Z = 0$ und $Z' = 1$ geben, sie zeigt also eine Differenz in dem Produkte an, wo eine solche nicht stattfindet.

Ein Vortheil des Ausdrucks, welchen wir vorgeschlagen haben, besteht darin, dass derselbe, indem er die Grade der Paarung anzeigt, einige Reactionen voraussehen lässt. Indem er z. B. für das Benzamid die Zahl 2 giebt, zeigt er an, dass man mit dieser Verbindung noch zwei andere, das Bi- und das Tribenzamid oder jedes *andere* Bi- und Triamid erhalten kann. Es ist mir ge-

lungen, mit dem Phosphorwasserstoff PH_3 das Tribenzophosphid darzustellen.

Wir wollen jetzt noch einige Verbindungen betrachten, welche in der Regel als gepaarte Verbindungen angesehen werden, welche jedoch eine Ausnahme von dem Gesetz erleiden, dessen allgemeine Geltung wir nachzuweisen suchten. Hierher gehören die Verbindungen, welche unter der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure (SO_3) auf einige Säuren und Kohlenwasserstoffe entstehen, z. B. die Essigschwefelsäure von Melsens, die Benzoëschwefelsäure von Mitscherlich (Benzoëunterschwefelsäure Liebig's) etc. Diese beiden Säuren sind zweibasisch, obgleich sie durch Vereinigung eines Körpers ohne Wasserstoff und einer Verbindung, die ein Atom eines metallischen Elements enthält, ohne Elimination entstanden sind. Die Reaction kann durch die Gleichung $0 + 1 - 0 = 1$ ausgedrückt werden; das Produkt sollte demnach eine einbasische Säure sein. Das zweite Aequivalent metallischen Wasserstoffs muss aus der organischen Gruppe stammen; es muss eine Oxydation stattgefunden haben, oder man könnte sagen, ein Aequivalent Wasserstoff hat seinen chemischen Werth verändert und ist aus dem metaleptischen Zustand in den metallischen übergegangen. Dies ist jedoch keine Paarungserscheinung mehr, welche nur in einem Austausch der Elemente ohne Veränderung ihres chemischen Zustandes besteht*).

Die Essigschwefelsäure ist also nicht als ein Paarungsprodukt der Schwefelsäure und Essigsäure zu betrachten, wie dies z. B. bei der Schwefelweinsäure, welche einbasisch ist, geschehen muss. Uebrigens sind die verschiedenen Bildungs- nnd Zersetzungsarten derselben den hier

*) In einigen Fällen können sich die gepaarten Körper durch directe Verbindung ohne Elimination von Wasser bilden, z. B. das schwefelsaure Acthyloxyd. Hier sind jedoch die reagirenden Körper Anhydride, bei welchen die Elimination schon vorausgegangen ist, als ob die Paarungserscheinung in zwei Phasen vor sich gegangen wäre, immer aber ohne Veränderung der chemischen Zustände der Elemente.

in Betracht kommenden keineswegs analog, obgleich die elementare Zusammensetzung einer wirklich gepaarten Verbindung von Schwefelsäure und Essigsäure dieselbe sein würde, als die der Säure von Melsens. Eine solche gepaarte Verbindung würde jedoch eine einbasische Säure sein*). Unsere Betrachtungsweise giebt Aufschluss, warum sich die Säure von Melsens unter dem Einflusse von Basen oder Säuren nicht in Essigsäure und Schwefelsäure zerlegt; die metaleptischen Elemente der ersteren sind verändert. Das Gesagte lässt sich in gleicher Weise auf Mitscherlich's Benzoëschwefelsäure anwenden. Liebig hat bei dieser die Veränderung des organischen Radikals schon angedeutet, indem er sie Benzoëunterschwefelsäure nennt.

Wir bemerken noch, dass gerade in diesen Fällen das Gesetz Gerhardt's und die Gleichung Strecker's anwendbar sind, weil die Summe der Basicitäten = 3 ist; das Produkt muss hiernach zweibasisch sein; allein dies spricht eben gegen die Ansicht beider.

Noch einen Beweis für die Richtigkeit unserer Gleichung werden wir finden, wenn wir die Beziehung untersuchen, welche zwischen den Erscheinungen, die uns jetzt beschäftigen, und denen der Metalepsie bestehen; wir werden dabei den chemischen Charakter der Paarungserscheinungen besser erkennen.

Bekanntlich ersetzen die Haloide, wenn sie auf die Säuren, Alkohole und andere Hydride reagiren, nicht allen Wasserstoff; der im metallischen Zustande sich befindende Wasserstoff wird von ihnen nie vertreten. Die metaleptische Substitution verändert also die chemischen Funktionen, wie die Basicität und den Grad der Paarung nicht. Diese beiden Erscheinungen gehen, unabhängig von einander, nebeneinander her, weil der chemische Werth der Elemente, die bei denselben eine Rolle spielen, wesentlich verschieden ist. Daher sind auch die Grade der Metalepsie

*) Wir haben schon ähnliche Beispiele von Isomerie in der Isäthionsäure und Methionsäure einerseits und der Schwefelweinsäure andrerseits.

gänzlich andere als die der Paarung. Dasselbe findet bei den Erscheinungen der Nitrosubstitutionen statt; zwar ist man über diesen Punkt noch nicht einig, doch lässt sich eine der Ansicht Gerhardt's und Strecker's entgegengesetzte Meinung aufstellen.

Im Allgemeinen scheint G. auf den Unterschied zwischen den Erscheinungen der Paarung und denen der Metalepsie keinen grossen Werth zu legen, indem er die ersteren als Substitutionen durch Rückstände, die letzteren als Substitutionen durch einfache Körper bezeichnet. Hiernach rechnet er die Nitrosubstitution als Substitutionen durch den Rückstand NO_2H zu den Paarungserscheinungen und sucht mithin sein Gesetz der Basicität auf dieselbe anzuwenden. S. ist in denselben Irrthum verfallen, und seine Gleichung fügt sich demselben. Allein die Nitrosubstitutionen beziehen sich auf andere Elemente als diejenigen sind, welche eine doppelte Zersetzung bei den Paarungserscheinungen eingehen, und stehen mithin zu der Basicität und dem Grade der Paarung der organischen Verbindungen in keiner Beziehung. Uebrigens beweisen die chemischen Eigenschaften der Nitroverbindungen hinlänglich, dass diese keine gepaarten Verbindungen sind, da sie nie, wie die letzteren, unter dem Einflusse von Säuren oder Basen in die primären Verbindungen (Salpetersäure und die organische Substanz, aus welcher sie entstanden sind) zerlegt werden können; und in welchem Grade auch die Substitution stattgefunden haben mag, so können sie doch, ohne sich zu zersetzen, mit anderen Körpern gepaarte Verbindungen eingehen.

Wir sind somit zu folgenden Resultaten gelangt:

1) Die Erscheinung der Paarung ist eine doppelte Zersetzung oder Substitution, bei welcher die Elemente, welche metallischen Werth besitzen, mit organischen Gruppen vertauscht werden.

2) Die Folge einer Paarung ist die Elimination von Elementen, welche so zu sagen einen mineralischen (metallischen, amphiden, haloiden) Werth haben, der sein Maximum da erreicht, wo sich die organischen Gruppen unter dem Einflusse eines einzigen mineralischen Elements

(selten zweier: Stickstoff oder Sauerstoff) ordnen; dieses bedingt den Typus.

3) Die Erscheinungen der Paarung gleichen den doppelten Zersetzungen der Salze, insofern die wirksamen Elemente einen ähnlichen Werth haben, und bei beiden keine Veränderung des Zustandes stattfindet. Sie unterscheiden sich dagegen von denen der Metalepsie, welche sich auf andere Elemente erstrecken und mit welchen Veränderungen des Zustandes verbunden sind, weil eine wirkliche Verbrennung des Wasserstoffs vor sich geht, der aus dem metaleptischen Zustand in den metallischen (z. B. in der Chlorwasserstoffsäure) übergeht.

LXXXVIII.
Untersuchungen aus dem Gebiete der organischen Chemie.

Von

Adolph Strecker.

(Compt. rend. XXXIX, 49.)

1) *Ueber die Zusammensetzung der Gerbsäure.*

Die Gerbsäure und die Gerbstoffe haben, wie aus meinen Untersuchungen hervorgeht, eine viel complicirtere Zusammensetzung, als man bisher glaubte. Unter der Einwirkung der Mineralsäuren, Alkalien oder Fermente zerlegen sie sich, indem sie die Elemente von Wasser aufnehmen, in Glucose und eine neue Säure. Diese Zerlegung, welche ich vor zwei Jahren bekannt gemacht habe, hat als Ausgangspunkt zur Bestimmung der Zusammensetzung des Moleküls der Gerbsäure gedient.

Nach den Analysen von Pelouze, Liebig und Berzelius kommt dem Molekül der Gerbsäure die Formel $C_{18}H_8O_{12}$ zu, und man nimmt an, dass in den neutralen

Salzen 3 Aequivalente Wasser dieser Formel durch 3 Aeq. Metalloxyd vertreten sind. Allein man kennt ein einziges Tannat (das gerbsaure Bleioxyd), in welchem der Kohlenstoff und das Metall in dem Verhältniss von 18 : 3 Aeq. enthalten sind.

Da ich aus der Zerlegung der Gerbsäure in Glucose ($C_{12}H_{12}O_{12}$) und Gallussäure ($C_{14}H_6O_{10}$) erkannte, dass diese Formel dem Molekül der Säure nicht entsprechen kann, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, um die richtige Formel der Gerbsäure zu finden. Die Resultate, die ich erhalten habe, theile ich in Folgendem mit.

Um völlig reine Gerbsäure zu erhalten, habe ich die nach der Methode von Pelouze dargestellte Säure auf doppelte Weise behandelt. Ich löste einen Theil in reinem Aether und fällte die Lösung durch Wasser; den andern Theil löste ich in Wasser und fällte ihn durch Aether. Man erhält so zwei oder drei verschiedene Schichten, von denen die mit der ätherischen Flüssigkeit getränkte Gerbsäure die schwerste ist. Ich löste in Wasser und verdunstete die syrupdicke Flüssigkeit in der Leere. Der Rückstand wurde bei 120° getrocknet und analysirt.

Zehn Verbrennungen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome, zu welchen Säure von sieben verschiedenen Bereitungen verwendet wurde, führten zu der Formel

$$C_{54}H_{22}O_{34}.$$

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	Berechn.	
Kohlenstoff	52,5	52,2	52,2	52,2	52,2	52,3	52,1	52,2	52,3	52,3	C_{54}	52,4
Wasserstoff	3,8	3,8	3,7	3,7	3,6	3,9	3,8	3,6	3,7	3,5	H_{22}	3,6
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	O_{34}	44,0
												100,0

Nach dieser Formel kann die Zerlegung der Gerbsäure in Gallussäure und Glucose durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_{54}H_{22}O_{34} + 8HO = 3(C_{14}H_6O_{10}) + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Diese Gleichung wird durch die Menge der Gallussäure und Glucose, welche man bei der Zersetzung der Gerbsäure erhält, bestätigt. Von ersterer fand Wetherill 87 p. C. (im Maximum); an Glucose habe ich bis gegen 22 p. C. gefunden.

Die Menge Wasser, welche in dem Molekül $C_{54}H_{22}O_{34}$ durch Metalloxyd vertreten werden kann, habe ich direct durch Digestion der Säure mit Bleioxyd und durch die Analyse der neutralen und basischen Salze bestimmt. Bei Anwendung der ersten Methode fand ich, dass die Säure 4,4 p. C. oder 3 Aequiv. Wasser verliert. Dies wurde durch die Analyse der durch Fällung erhaltenen Bleisalze bestätigt, in welcher die Zusammensetzung der wasserfreien Säure durch die Formel $C_{54}H_{19}O_{31}$ ausgedrückt wird, die sich durch 3 Aeq. Wasser von der vorhergehenden unterscheidet. Die Niederschläge, welche man durch Gerbsäure und essigsaures Bleioxyd erhält, enthalten auf 54 Aequiv. Kohlenstoff 3 bis 10 Aequiv. Bleioxyd.

Die Analysen, welche Pelouze, Liebig, Berzelius, Mulder und Büchner mit gerbsauren Salzen ausgeführt haben, stimmen mit der neuen Formel überein, wenn man annimmt, dass einige Salze bei 100° nicht alles Wasser verlieren, oder dass dieselben nicht vollständig getrocknet waren.

Nach Berzelius verbindet sich die Gerbsäure mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, wenn man dieselbe zu einer Lösung von Gerbsäure in Wasser setzt. Es entstehen Niederschläge, welche sich anfangs lösen, bis die Flüssigkeit einen Ueberschuss an Schwefelsäure oder Salzsäure enthält.

Bei der Analyse dieser Niederschläge ergab sich, dass dieselben nur aus Gerbsäure bestehen, welche mit der sauren Flüssigkeit, aus welcher sie erhalten worden sind, getränkt ist. Das schwefelsaure Tannin enthält nur 2 bis 4 p. C. Schwefelsäure, und das chlorwasserstoffsaure Tannin verliert in der Leere über ungelöschtem Kalk seinen Salzsäuregehalt vollständig. Uebrigens unterscheiden sich diese Niederschläge durchaus nicht von Gerbsäure, welche mit einer Mineralsäure angesäuert ist. Die Fällung einer Gerbsäurelösung durch Mineralsäuren geht also ganz so vor sich, wie die Fällung durch Kochsalz oder andere Alkalisalze und selbst durch Aether, und ist durch die geringere Löslichkeit des Tannins in dem veränderten Lösungsmittel zu erklären.

Die Gallussäure, welche nach Einigen in der Formel $C_{14}H_6O_{10}$ 4 oder 2 Aequiv. Wasser enthält, ist nach meinen Analysen dreibasisch und das gelbe Bleisalz, welches Liebig und Büchner für ein neutrales Salz von der Formel $4PbO, C_{14}H_2O_6$ halten, ist ein basisches Salz, welches bei 120° getrocknet entsprechend der Formel

$$4PbO, C_{14}H_3O_7 \text{ oder } 3PbO, C_{14}H_3O_7 + PbO$$

zusammengesetzt ist.

Fünf Analysen, welche mit Substanz von verschiedener Bereitung angestellt wurden, gaben 75,9 bis 76,1 p. C. PbO, welche Zahlen viel besser mit der letztern Formel als mit der von Liebig und Büchner angenommenen übereinstimmen.

2) *Ueber die Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure.*

Die überraschende Reaction des Brucins mit Salpetersäure, bei welcher sich zwei farblose Körper, indem sie zusammentreffen, unter Entwicklung eines Gases roth färben, ist bis jetzt trotz der Versuche von Gerhardt, Liebig, Laurent und Rosengarten unerklärt geblieben.

G. hat gefunden, dass das entweichende Gas, das er nicht condensiren konnte, den Geruch und einige andere Eigenschaften des salpetrigsauren Aethyloxyds besitzt. Lg. hat unter Einwirkung von vielleicht verdünnter Salpetersäure eine Flüssigkeit erhalten, welche schwerer als Wasser war und bei 70° siedete; dieselbe war also ganz verschieden von dem salpetrigsauren Aether. Lt. wiederholte G.'s Versuche und condensirte bei starker Abkühlung eine Flüssigkeit, welche er, ohne sie sieden zu sehen, bei einer Temperatur, die + 10° nicht überstieg, rectificirte. Bei der Analyse derselben erhielt er 29,0 p. C. Kohlenstoff und 6,1 p. C. Wasserstoff. Obgleich nun der salpetrigsaure Aether 32,0 p. C. Kohlenstoff und 6,6 p. C. Wasserstoff enthält, so glaubt doch Lt. bewiesen zu haben, dass diese Flüssigkeit salpetrigsaurer Aether war. Auch hat Lt. den gelben Körper analysirt, welcher in der Retorte zurückbleibt, wenn die Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure vollendet ist; er nennt denselben *Kakothelin* und

schreibt ihm nach zwei wenig übereinstimmenden Analysen die Formel $C_{42}H_{22}N_4O_{20}$ zu. Die Zersetzung soll in folgender Weise vor sich gehen:

$$\underset{\text{Brucin.}}{C_{46}H_{26}N_2O_8} + 3NO_6H = \underset{\text{Kakothelin.}}{C_{42}H_{22}N_4O_{20}} + \underset{\text{Salpetrigs. Aether.}}{C_4H_5O,NO_3} + 2HO.$$

R., welcher diese Formel durch quantitative Bestimmungen controliren wollte, fand, dass der brennbare und flüchtige Körper, welcher entweicht, Kohlenstoff und Wasserstoff fast im Verhältniss von 4 : 6 Aequivalenten enthält, so dass es also kein reiner salpetrigsaurer Aether sein kann. Uebrigens hat er bei der Analyse des gelben Körpers Zahlen erhalten, die sich zwar der Formel Lt.'s ziemlich anschliessen, derselben aber doch nicht vollkommen entsprechen. Da R. weder das flüchtige Produkt condensiren, noch das Aequivalent des Kakothelins durch die Analyse seiner Verbindungen bestimmen konnte, entnimmt er seinen Versuchen den einzigen Schluss, dass die Formel L.'s die Zersetzung des Brucins nicht richtig ausdrückt.

Es schien mir von grossem Interesse zu sein, zu entscheiden, ob bei dieser Reaction salpetrigsaurer Aether gebildet wird, da dies das erste Beispiel für die Bildung von Aethylverbindungen aus einem andern Körper als Zucker und Alkohol wäre. Was das Aethylamin betrifft, welches man aus verschiedenen Alkaloïden erhalten haben will, so ist noch nicht erwiesen, dass dies nicht der mit diesem isomere Körper, das Dimethylamin, gewesen ist.

Ich habe die Versuche von Gerhardt und Laurent mit 28 Grm. geschmolzenem Brucin wiederholt. Das entweichende Gas wurde durch ein System von Apparaten geleitet, deren erster eine Kalilösung von 1,2 spec. Gew. enthielt; ein zweiter war mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, ein dritter mit Chlorcalcium gefüllt; ein vierter war mit einer Kältemischung umgeben, und wurde bis auf —40° abgekühlt.

In dem abgekühlten Gefässe condensirte sich eine sehr bewegliche Flüssigkeit, die erst grün war, sich aber bald gelb färbte.

Während der ganzen Operation strichen durch diese Flüssigkeit Gasblasen, welche sich an der Luft rothgelb färbten.

Die condensirte Flüssigkeit (3 bis 4 Grm.) ist sehr flüchtig; siedet bei —12,5°; ihr Geruch erinnert an den des salpetrigsauren Aethers; sie brennt mit einer blassgrünlichen Flamme.

Um die Flüssigkeit zu analysiren, leitete ich die Dämpfe derselben über rothglühendes Kupferoxyd und Kupfer, und bestimmte die relative Menge der Kohlensäure und des Wassers, so wie in einem anderen Versuche das Verhältniss zwischen der Kohlensäure und dem Stickstoffgas. So habe ich das Verhältniss C_2H_3N gefunden. Ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde durch alkoholische Kalilösung zersetzt.

Nach einiger Zeit setzten sich Krystalle von salpetrigsaurem Kali ab, welche in salpetrigsaures Silberoxyd verwandelt wurden.

Diese Versuche beweisen deutlich, dass diese Flüssigkeit salpetrigsaures Methyloxyd, C_2H_3O, NO_3, ist.

Ueberdies stellte ich mir diese Verbindung mittelst Holzgeist, Salpetersäure und arseniger Säure dar; sie besass dieselben Eigenschaften wie der aus Brucin gewonnene, flüchtige Körper und bei der Analyse ergab sich dieselbe Zusammensetzung.

Die Reaction der Salpetersäure auf das Brucin geht so rein vor sich, dass man die Menge des salpetrigsauren Methyloxyds, welches aus 1 Aeq. Brucin erhalten wird, bestimmen kann. Hierzu bediente ich mich eines Apparats von ähnlicher Einrichtung, als der erste, anstatt jedoch das Produkt zu condensiren, verbrannte ich es mit Kupferoxyd und bestimmte die Menge der Kohlensäure und des Wassers. So fand ich, dass 1 Aequiv. Brucin (394 Theile) 2,1 Aeq. Kohlensäure und 2,98 Aeq. Wasser gab, welche aus 1 Aeq. salpetrigsaurem Methyloxyd hervorgingen.

Diese Resultate stehen mit den Versuchen von Rosengarten und Gerhardt in Einklang, obgleich beide die wahre Natur des flüchtigen Produkts nicht erkannt haben. Laurent's Versuche sind mir jedoch unerklärlich. Das

Produkt, welches **Liebig** erhielt, halte ich für salpetersaures Methyloxyd, welches nach **Dumas** und **Peligot** bei 66° siedet und schwerer als Wasser ist. Wahrscheinlich hat sich die salpetrige Säure in der verdünnten und warmen Flüssigkeit in Salpetersäure und Stickstoffoxyd verwandelt, und die erstere hat sich mit dem Methyloxyd verbunden.

Auch in Betreff der nicht flüchtigen Produkte dieser Reaction kann ich mit **Laurent** nicht übereinstimmen. Der gelbe Körper, welcher sich beim Verdünnen der in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit mit Wasser niederschlägt, und welchen ich Kakothelin nenne, ist nicht das einzige nichtflüchtige Produkt, sondern es bildet sich auch eine sehr grosse Menge Oxalsäure. Unter den flüchtigen Produkten fand ich ausserdem eine grosse Menge Stickstoffoxyd und Kohlensäure. Letztere ist jedoch nur ein secundäres Zersetzungsprodukt der Oxalsäure. —

Für das Kakothelin fand ich die Formel:

$$C_{40}H_{22}N_4O_{18}.$$

	Berechnet.	Gefunden im Mittel.
C_{40}	51,9	52,1
H_{22}	4,8	4,9
N_4	12,1	12,6
O_{18}	31,2	
	100,0	

Die Richtigkeit der Formel bewies ich auf doppelte Weise: einmal bestimmte ich die Menge Oxalsäure und Kohlensäure, welche sich bei der Reaction der Salpetersäure auf Brucin bilden, und fand, dass von 46 Aequiv. Kohlenstoff des Brucins 4 Aequiv. in Form von Oxalsäure und Kohlensäure abgeschieden werden. Rechnet man nun von den 46 Kohlenstoffäquivalenten des Brucins die zwei des Methyls und diese 4 ab, so findet man, dass das Kakothelin 40 enthalten muss.

Andrerseits gelang mir es, das Aequivalent des Kakothelins durch die Analyse constanter Verbindungen zu bestimmen. Dasselbe ist zwar nur eine Nitrobase; allein die Verbindungen dieser Base mit den Säuren werden durch Wasser zersetzt. Setzt man eine Lösung von Platinchlorid zu einer Lösung von Kakothelin in Salzsäure, so entsteht

nach einigen Stunden ein krystallinischer Niederschlag, welcher 14,8 p. C. Platin enthält. Dies entspricht der Formel:

$$C_{40}H_{22}N_4O_{18} + HCl + PtCl_2.$$

Das Kakothelin verbindet sich auch mit Metalloxyden. Mit Baryt erhielt ich eine lösliche Verbindung von der Form:

$$C_{40}H_{22}N_4O_{18} + BaO.$$

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$\underset{\text{Brucin.}}{C_{46}H_{22}N_2O_8} + 5(HO,NO_5)$$

$$= \underset{\text{Kakothelin.}}{C_{40}H_{22}N_4O_{18}} + \underset{\text{Salpetrigs. Methyloxyd.}}{C_2H_3O,NO_3} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_4H_2O_8} + 2NO_2 + 4HO$$

Das Brucin enthält demnach den Kohlenstoff in drei verschiedenen Gruppen. Die eine ist die des Methyloxyds, die andern werden durch Salpetersäure in Kakothelin und Oxalsäure verwandelt. Das Kakothelin ist jedenfalls eine Nitroverbindung, welche 2 Aequiv. Untersalpetersäure enthält, so dass sie von der normalen Base $C_{40}H_{24}N_2O_{10}$ abzuleiten ist, welche sich von dem Chinin nur durch 6 Aeq. Sauerstoff unterscheidet.

3) *Ueber das Hydrocyanaldin.*

Dampft man ein Gemisch von Aldehydammoniak und Cyanwasserstoffsäure mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade ab, so erhält man, wie ich vor einigen Jahren gefunden habe, einen Rückstand von Salmiak und Chlorwasserstoff-Alanin.

$$\underset{\text{Aldehydammoniak.}}{C_4H_4O_2,NH_3} + 2HCl + C_2NH + 2HO =$$

$$\underset{\text{Chlorwasserstoffalanin.}}{C_6H_7NO_4,HCl} + NH_4Cl.$$

Eine ganz andere Reaction tritt ein, wenn das Gemisch nicht erhitzt wird. In letzterm Falle bilden sich in der Flüssigkeit nach einem Tage farblose Krystalle, die allmählich zunehmen. Diesen Körper nenne ich *Hydrocyanaldin*. Er ist geschmacklos, ohne Reaktion auf Pflanzen-

farben, löst sich in Wasser und Aether, leichter noch in Alkohol. Er schmilzt bei wenig hoher Temperatur und sublimirt bei mässiger Wärme. Schnell erhitzt zersetzt er sich unter Verbreitung eines dem der Cyanwasserstoffsäure ähnlichen Geruchs. Die Lösung dieses Körpers wird selbst nach Zusatz von Salpetersäure durch Silbersalze nicht gefällt; erhitzt man jedoch diese Lösung, so schlägt sich Cyansilber nieder und es entweicht Aldehyd. Beim Erhitzen mit Kali entwickelt das Cyanaldin Ammoniak, und die Lösung bräunt sich unter Abscheidung von Aldehydharz.

Die Analyse des Hydrocyanaldin führte zu der Formel:

$$C_9H_6N_2 \text{ oder } C_{18}H_{12}N_4$$

und die Entstehung desselben erklärt sich durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Aldehydammoniak.}}{3(C_4H_4O_2NH_3)} + 3C_2HN + 2HCl = C_{18}H_{12}N_4 + 2NH_4Cl + 6HO.$$

Die Reaction ist der Bildung des Thialdin analog:

$$3(C_4H_4O_2NH_3) + 6HS = \underset{\text{Thialdin.}}{C_{12}H_{13}NS_4} + 2NH_4S + 6HO.$$

Das Hydrocyanaldin unterscheidet sich jedoch wesentlich von dem Thialdin, besonders dadurch, dass es keine entschiedene Base ist, wenigstens gelang mir es nicht, salzähnliche Verbindungen mit dem Hydrocyanaldin darzustellen.

4) *Ueber eine neue Bildung der Propionsäure.*

Wenn man (nach Bensch's Verfahren) ein Gemisch von Rohrzucker (der mit ein wenig Weinsäure gekocht ist), Kreide und altem Käse an einem warmen Orte einer Temperatur von 30° aussetzt, so gerinnt die Masse nach 10 oder 8 Tagen zu einem dicken Brei von milchsaurem Kalk. Die Mutterlaugen enthalten eine geringe Menge Mannit, die man nur schwer ausziehen kann. Nach meinen Versuchen verhält sich das Gemisch bei niederer Temperatur ganz anders. Die Gährung geht dann nur langsam vor sich und es bildet sich eine sehr grosse Menge Mannit. Als ich das nach Bensch's Vorschrift mit 5 Kilogrm.

Zucker bereitete Gemisch im Winter in einem nur am Tage geheizten Zimmer sich selbst überliess, bildeten sich erst nach zwei oder drei Monaten Krusten von milchsaurem Kalk. Die durch Eindampfen concentrirte Mutterlauge lieferte aufs Neue milchsauren Kalk, aber auch eine Menge Mannitkrystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht gereinigt werden konnten. Die Menge des milchsauren Kalks schien die des Mannits nicht zu übersteigen.

Nach Pelouze und J. Gay-Lussac giebt der Runkelrübensaft bei der schleimigen Gährung ebenfalls viel Mannit; allein diese Gährung geht unter andern Umständen vor sich.

Ein Gemisch, welches Krusten von milchsaurem Kalk abgesetzt hatte, wurde während des Sommers an einen Ort gestellt, dessen Temperatur 20 bis 22° nicht überstieg und das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach einigen Monaten schied ich die flüchtigen Säuren, welche sich gebildet hatten, ab. Es fanden sich nicht einmal Spuren von Buttersäure, wohl aber grosse Mengen von Propionsäure und Essigsäure. Die beiden Säuren wurden nach Liebig's Methode durch theilweise Sättigung mit Kali und Destillation getrennt. Die Propionsäure ging zuerst über; der Rückstand enthielt die Essigsäure.

Mit der Propionsäure stellte ich folgende Salze dar, welche analysirt worden sind:

$KO, C_6H_5O_3$ dünne Lamellen.

$NaO, C_6H_5O_3 + 2HO$ eine amorphe, an der Luft getrocknete Masse.

$BaO, C_6H_5O_3 + HO$ rhombische Krystalle, welche sich bei 15° in 1,3 Theilen Wasser lösen.

$CaO, C_6H_5O_3 + HO$ seidenartige Flittern.

$CuO, C_6H_5O_3 + HO$ grüne, wahrscheinlich mit dem essigsauren Salze isomorphe Krystalle.

$2PbO, C_6H_5O_3$ Nadeln.

5) *Ueber einige Verbindungen des Hydrargyromethyls und Hydrargyräthyls*).*

Frankland hat vor einiger Zeit gefunden, dass Jodmethyl und Jodamyl bei Gegenwart von Quecksilber und unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen Krystalle liefern, deren Zusammensetzung den Formeln

$$C_2H_3Hg_2J \text{ und } C_{10}H_{11}Hg_2J$$

entspricht; er nennt diese Verbindungen Jodüre des Hydrargyromethyl und Hydrargyramyl. Die entsprechende Verbindung mit Jodäthyl konnte er nicht erhalten, obgleich man vermuthen konnte, dass sie existire.

Noch bevor mir Frankland's Versuche bekannt wurden, hatte ich das Jodür des Hydrargyräthyl bereits dargestellt, welches man leicht aus einem Gemische von Jodäthyl und Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur unter Einwirkung des diffusen Lichts erhält. Es bilden sich nach einiger Zeit Krystalle, die sich vermehren, bis die ganze Flüssigkeit erstarrt. Die Krystalle lösen sich in siedendem Alkohol oder Aether und werden beim Erkalten in dünnen, farblosen, starkglänzenden Blättern wieder abgeschieden. Sie sublimiren schon bei 100°, schmelzen aber erst bei höherer Temperatur. Sie sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Ammoniak und Kalilauge; aus letzterer kann man sie unverändert wieder krystallisirt erhalten. Die Analyse führte zu der Formel $C_4H_5Hg_2J$. Durch salpetersaures Silber erhält man Jodsilber und salpetersaures Hydrargyräthyl $C_4H_5Hg_2O, NO_5$, welches beim Verdunsten in farblosen Prismen krystallisirt. Kochsalz fällt aus der wässerigen Lösung dieses Salzes das Chlorür des Hydrargyräthyls $C_4H_5Hg_2Cl$, welches sich in seinen Eigenschaften von dem Jodür nicht unterscheidet. Diese Aethylverbindungen zersetzen sich in den Sonnenstrahlen und deshalb hat sie F. nicht erhalten. Ich habe auch das salpetersaure Hydrargyromethyl dargestellt, und für dasselbe die Formel $C_2H_3Hg_2O, NO_5 + HO$ gefunden.

---

*) Vergl. Dünhaupt's Untersuchung dies. Journ. LXI, p. 423.

6) *Ueber die Constitution des Chinin.*

Sowohl über die elementare Zusammensetzung als über das Aequivalent des Chinins herrschen verschiedene Ansichten. Nach Laurent entspricht die elementare Zusammensetzung des Chinins der empirischen Formel

$$C_{19}H_{11}NO_2,$$

nach Liebig der Formel

$$C_{20}H_{12}NO_2.$$

Die Analyse des reinen Chinins kann hierüber leicht entscheiden. Ich habe mir diese Base aus käuflichem schwefelsauren Chinin in reinem Zustande dargestellt; letzteres erhielt ich schon sehr rein von Merck, doch wurde es noch wiederholt umkrystallisirt. Das bei 120° getrocknete Chinin wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoff-Strome verbrannt. Ich erhielt das Verhältniss $C_{20}H_{12}NO_2$, oder in Procenten:

	Berechnet.	Gefunden.	
Kohlenstoff	74,1	74,0	74,1
Wasserstoff	7,4	7,5	7,5
Stickstoff	8,6	—	—
Sauerstoff	9,9	—	—
	100,0		

Diese Formel wurde noch durch die Analyse mehrerer Verbindungen bestätigt.

Salpetersaures Chinin. Das mit salpetersaurem Baryt gefällte schwefelsaure Chinin gab bei freiwilliger Verdunstung farblose rhombische Krystalle. Die Analyse der durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Verbindung führte zu der Formel

$$C_{40}H_{24}N_2O_4, HO, NO_5,$$

oder in Procenten:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	62,0	62,1
Wasserstoff	6,5	6,6

Das *schwefelsaure Chinin*, aus welchem ich das Chinin dargestellt habe, gab bei 120° getrocknet 10,7 und 10,8 p. C. Schwefelsäure. Die Formel

$$C_{40}H_{24}N_2O_4, HO, SO_3$$

verlangt 10,7 p. C. Schwefelsäure.

Eine alkoholische Chininlösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen krystallinischen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer kleisterartigen Masse, die sich nach einiger Zeit in farblose Krystalle verwandelt. Dieselben sind eine Verbindung von Chinin mit salpetersaurem Silber; sie lösen sich nur in 300 Theilen kaltem Wasser. Die Analyse führte zu der Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4, AgO, NO_5$.

Das Aequivalent des Chinin wird nach Einigen durch die Formel $C_{20}H_{12}NO_2$, nach Andern durch $C_{40}H_{24}N_2O_4$ ausgedrückt. Zufolge der ersten Ansicht ist das Salz

$$C_{20}H_{12}NO_2, HO, SO_3$$

neutrales schwefelsaures Chinin, und das andere Sulfat:

$$C_{40}H_{24}N_2O_4, HO, SO_3$$

muss ein basisches Salz sein.

Nach der andern Ansicht ist das letztere Salz das neutrale, und das Salz $C_{20}H_{12}NO_2, HO, SO_3$ ist ein saures, welches durch die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4, 2HO, 2SO_3$ bezeichnet werden muss.

Wieder Andere nehmen an, dass das Aequivalent des Chinins durch die Formel $C_{20}H_{12}NO_2$ repräsentirt wird; sie betrachten aber das Molekül des Chinins als aus zwei Aequivalenten zusammengesetzt, so dass das Molekül

$$= C_{40}H_{24}N_2O_4$$

wäre.

Nach dem, was bis jetzt bekannt ist, kann man weder der einen noch der andern Ansicht entschieden den Vorzug geben; doch glaube ich durch folgende Versuche Aufschluss gewonnen zu haben.

Löst man ein Gemisch von Jodäthyl und Chinin in Aether, so erhält man nach einigen Stunden Krystalle, die sich mit der Zeit vermehren. Dieselben lösen sich leicht in kochendem Wasser und scheiden sich in langen, um einen gemeinsamen Mittelpunkt gruppirten Nadeln wieder aus. Sie sind farblos, seidenglänzend und von bitterm Geschmack; bei 100° verlieren sie kein Wasser, und bei höherer Temperatur schmelzen sie ohne sich zu zersetzen.

Die Analyse gab die Formel $C_{44}H_{29}N_2O_4J$ oder in Procenten:

	Berechnet.	Gefunden.	
Kohlenstoff	55,0	55,0	54,8
Wasserstoff	6,0	6,2	6,2
Jod	26,5	26,4	

Die Entstehung dieser Verbindung, welche ich *Jodür des Aethylchinins* nenne, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{40}H_{24}N_2O_4 + C_4H_5J = C_{44}H_{29}N_2O_4J.$$

Eine analoge Verbindung erhält man mittelst Jodmethyl. Das *Jodür des Methylchinins* besitzt die Formel

$$C_{42}H_{27}N_2O_4J$$

oder in Procenten:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	54,1	54,2
Wasserstoff	5,8	5,9
Jod	27,2	26,9

Die wässrige Lösung dieser Jodüre wird durch Ammoniak nicht gefällt, und nur ein grosser Ueberschuss von Kali trübt sie. Der so erhaltene Niederschlag löst sich in kochendem Wasser und die Lösung giebt Krystalle, die mit den ersten identisch sind; das Jodür wird also durch Kalilauge nicht zersetzt, sondern es ist nur unlöslich in derselben. Bei Behandlung der Lösung mit Silberoxyd bildet sich Jodsilber, und die Flüssigkeit enthält eine sehr starke Base; sie absorbirt mit Heftigkeit Kohlensäure aus der Luft und giebt mit dieser alkalisch reagirende Krystalle. Diese Base, welche ich Aethylchinin nenne, wird beim Verdunsten der Lösung in der Leere in Form einer amorphen Masse erhalten, welche in Alkohol löslich ist und durch Aether aus der Lösung in farblosen Krystallen gefällt wird. Sie zersetzt sich schon bei 120°. Ich habe mit ihr folgende Salze dargestellt:

Neutral. schwefels. Aethylchinin	$C_{44}H_{29}N_2O_5, SO_3$
Saures „ „	$C_{44}H_{29}N_2O_5, SO_3 + HO, SO_3$
Chlorür des Aethylchinin	$C_{44}H_{29}N_2O_4, Cl$
Platindoppelsalz	$C_{44}H_{29}N_2O_4, Cl + HCl + 2PtCl_2$

Alle Eigenschaften dieser Verbindungen beweisen, dass das Aethylchinin zur vierten Classe der Hofmann'schen

Basen gehört. Es ist eine Base, welche dem Ammoniumoxyd, NH_4O, entspricht. Das Chinin ist also eine Nitrilbase (der dritten Classe) und enthält in dem Molekül

$$C_{40}H_{24}N_2O_4$$

drei zusammengesetzte Radicale. Hiernach ist kein Zweifel, dass das Molekül und das Aequivalent des Chinins durch die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$ ausgedrückt werden muss. Was die zusammengesetzten Radikale betrifft, welche das Chinin constituiren, so habe ich bis jetzt nur Vermuthungen.

7) *Ueber die künstliche Darstellung des Zimmtöls.*

Ich habe vor einigen Jahren gezeigt, dass das Styron, welches man durch Behandlung des Styracin durch concentrirte oder alkoholische Kalilösung erhält, der Alkohol der Zimmtsäure ist, da er zu dieser in derselben Beziehung steht, wie der Alkohol zur Essigsäure. Wolff hat sogar gefunden, dass sich das Styron unter dem Einflusse oxydirender Mittel in Zimmtsäure verwandelt.

Neuerdings habe ich beobachtet, dass das Styron unter denselben Bedingungen, unter welchen der Alkohol Aldehyd giebt, das Aldehyd der Zimmtsäure oder Zimmtöl bildet.

Befeuchtet man Platinschwarz mit flüssigem Styron und überlässt das Gemenge der Einwirkung der Luft, so findet man nach einigen Tagen den grössten Theil des letzteren in das Aldehyd der Zimmtsäure umgewandelt, welches man von dem unveränderten Styron nach Bertagnini's Vorschrift abscheiden kann. Durch eine concentrirte Lösung von saurem schwefelsauren Kali erhält man Krystalle, die man zur Entfernung des Styrons mit Aether wäscht. Dieselben liefern auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure reines Zimmtsäurealdehyd. Dieselben Krystalle lösen sich in Salpetersäure, und nach einigen Augenblicken erhält man Krystalle von salpetersaurem Cinnamylhydrür.

Die Umwandlung des Styron in Cinnamylhydrür durch den Sauerstoff der Luft wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{\text{Styron.}}{C_{18}H_{10}O_2} + 2O = \underset{\text{Cinnamylhydrür.}}{C_{18}H_8O_2} + 2HO$$

8) *Ueber die künstliche Darstellung des Taurins.*

Die Eigenschaften des Taurin liessen mich vermuthen, dass man dasselbe einstmals künstlich würde darstellen können. Redtenbacher hat schon versucht, es durch Aldehyd und zweifach-schwefligsaures Ammoniak zu bereiten, doch hat er nur einen isomeren Körper mit abweichenden Eigenschaften erhalten.

Ich habe folgende Versuche angestellt:

Schwefelsaures Methyloxyd C_2H_3O,SO_3 giebt mit Ammoniak das Sulfomethylan und Holzgeist, nach der Formel

$$2(C_2H_3O,SO_3) + NH_3 = C_2H_5NS_2O_6 + C_2H_4O_2$$

Man könnte vermuthen, dass man aus schwefelsaurem Aethyloxyd durch eine analoge Zersetzung Taurin erhalten würde:

$$\underset{\text{Schwefels. Aethyloxyd.}}{2(C_4H_5O,SO_3)} + NH_3 = \underset{\text{Taurin.}}{C_4H_7NS_2O_6} + C_4H_6O_2$$

allein ich fand, dass sich das schwefelsaure Aethyloxyd anders verhält, als das schwefelsaure Methyloxyd, indem sich eine gepaarte Säure bildet, welche ich früher unter dem Namen Sulfäthaminsäure beschrieben habe.

Ersetzt man das Ammoniak durch Methylamin, so konnte das schwefelsaure Methyloxyd Taurin geben:

$$2(C_2H_3O,SO_3) + C_2H_5N = C_4H_7NS_2O_6 + C_2H_4O_2.$$

Ich habe diese Bildungsweise nicht versucht, da ich mich überzeugt hatte, dass das Taurin bei der Zersetzung durch Kali keine Spur Methylamin giebt.

Salpetrigsaurer Aether, C_4H_5O,NO_3, den Gerhardt zu den Nitroverbindungen $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}$ rechnet, würde unter Einwirkung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak Taurin oder eine damit isomere Verbindung bilden, wenn er sich wie das Nitronaphtalin verhielte.

Bei der Reaction des Nitronaphtalin und des zweifach-schwefligsauren Ammoniaks findet nach Piria folgender Vorgang statt:

$$\underset{\text{Nitronaphtalin.}}{C_{20}H_7NO_4} + 6SO_2 + 2HO = \underset{\text{Naphtionsäure.}}{C_{20}H_9NS_2O_6} + 4SO_3$$

Analog würde der salpetrigsaure Aether folgende Reaction geben:

$$\underset{\text{Salpetrigs. Aether.}}{C_4H_5NO_4} + 6SO_2 + 2HO = \underset{\text{Taurin.}}{C_4H_7NS_2O_6} + 4SO_3$$

Allein diese Reaction tritt nicht ein; es entweicht Stickstoff, während sich Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure bilden.

Isäthionsäure, welche man nach **Regnault** aus wasserfreier Schwefelsäure und ölbildendem Gas erhält, giebt ein Ammoniaksalz, das sich hinsichtlich seiner Zusammensetzung von dem Taurin nur durch die Elemente von zwei Aequivalenten Wasser unterscheidet.

$$\underset{\text{Isäthions. Ammoniak.}}{NH_4O, C_4H_5O, 2SO_3} = \underset{\text{Taurin.}}{C_4H_7NS_2O_6} + 2HO$$

Dieses Salz schmilzt bei 120° ohne Ammoniak zu entwickeln, und man kann erwarten, dass es bei höherer Temperatur Wasser verlieren wird. Zunächst überzeugte ich mich, dass das Taurin bis 240° erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen oder zu schmelzen. Das isäthionsaure Ammoniak begann bei 200° an Gewicht zu verlieren. Ich erhitzte es bis 230° und erhielt es bei dieser Temperatur, bis es 11 p. C. an Gewicht verloren hatte. Die Masse wurde in Wasser gelöst, auf Zusatz von Alkohol entstand ein krystallinischer Niederschlag; die wässrige Lösung desselben gab bei freiwilligem Verdunsten grosse Krystalle, welche mit den aus Galle dargestellten Taurinkrystallen vollkommen identisch waren. Sie entwickeln, mit Kalilauge behandelt, kein Ammoniak und schlagen Barytsalze, wenn man sie mit Salpetersäure oder Königswasser kocht, nicht nieder. Beim Schmelzen mit Kali und Salpeter entweicht Ammoniak und der Rückstand enthält Schwefelsäure. Alle diese Eigenschaften stimmen mit denen des Taurin völlig überein und die Bildungsweise beweist, dass sich auch die Zusammensetzung von der des Taurins nicht unterscheidet. Das Produkt ist demnach mit dem Taurin der Galle identisch.

LXXXIX.
Ueber die Verbindungen des Glycerins mit Säuren.

Von

M. Berthelot.

(Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XLI, p. 216.)

In dieser ausführlichen Abhandlung giebt der Verf. über die schon früher kurz (s. dies. Journ. LX, 193 und LXII, 133) mitgetheilten Resultate seiner Untersuchung die speciellen Details der Analysen, und wir entnehmen daraus die nöthigen Ergänzungen und neuen Thatsachen.

Eine bisher wenig bemerkte Eigenschaft des Glycerins, seine Flüchtigkeit, hatte der Verf. Gelegenheit zu beobachten, als er durch Gewichtsbestimmung die Zersetzungsprodukte des Monostearins mit Bleioxyd feststellen wollte. Das ausgeschiedene Glycerin, welches durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Bleioxyd befreit, dann gewaschen und eingedampft wurde, verlor während dieser Operation 15 p. C.

Tristearin, $C_{114}H_{110}O_{12} = 3.C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\dot{H}$, erhält man, wenn Monostearin mit dem 15—20-fachen Gewicht Stearinsäure 3 Stunden lang bis 270° erhitzt wird. Durch einfaches Zusammenschmelzen bildet sich diese Verbindung nicht, sondern das Produkt bleibt sauer. Durch Aether und Kalk gereinigt ist das Tristearin neutral und dem natürlichen Stearin ähnlich.

Bei der Vergleichung der zahlreichen Analysen, welche mit dem Stearin des Hammel- und Rinderfetts angestellt sind, ergiebt sich aus dem wechselnden Schmelzpunkt der gewonnenen Säure, dass sehr selten und nur wenn man die Reinigung so oft wiederholt, wie Duffy (s. dieses Journ. LVII, p. 335), eine Säure von 70° Schmelzpunkt erhalten wird. Diese letztere in Verbindung mit Glycerin ist es, welche am meisten dem Tristearin gleicht. Wenn man daher das natürliche Stearin hinlänglich gereinigt hat, so

wird es als identisch mit dem künstlichen anzusehen sein. Dass aber die Reinigung so schwer ist, liegt entweder in der Unzulänglichkeit der Lösungsmittel, oder in der wirklichen Verbindung verschiedener Fette, deren gegenseitige Anziehung sich der Trennung durch Lösungsmittel schliesslich widersetzt.

Die Margarinsäure bildet mit Glycerin zwei neutrale Verbindungen, *Monomargarin* und *Trimargarin*. Das erstere ist weiss, wenig in kaltem Aether löslich und krystallisirt in mikroskopischen, platten, kurzen, doppeltbrechenden Prismen, oder bei schneller Verdunstung der alkoholischen oder ätherischen Lösung in kleinen runden Körnern. Der Schmelzpunkt ist wie früher angeführt 56°, vorausgesetzt, dass die aus der ätherischen Lösung krystallisirte Substanz zuvor eine Zeit lang im Schmelzen erhalten und dann bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst einige Stunden überlassen wurde. Nimmt man aber die eben auskrystallisirte und im luftleeren Raum getrocknete Substanz, so bleibt der Schmelzpunkt 62°, bis man nicht etwa die Temperatur weit über diesen Punkt hinaus gesteigert hat. Lässt man das Rohr, in welchem (nach der jetzt bekannten Methode) der Schmelzpunkt bestimmt wird, nicht bis zur gewöhnlichen Temperatur wieder erkalten, sondern erhitzt bald nach dem Erstarren der Substanz das Wasserbad von Neuem, so fängt häufig das Fett schon bei 52°—53° wieder an zu schmelzen, wird aber dann bei dieser selben Temperatur, wenn sie lange Zeit angehalten wird, wieder fest und nimmt den normalen Schmelzpunkt wieder an. Die Berührung mit Wasser in dem Capillarrohr scheint, wie beim Aethal, den Schmelzpunkt des Fettes ein wenig zu erhöhen.

Das *Trimargarin* entsteht auf dieselbe Weise, wie nach der früheren Angabe des Verf. (a. a. O.) das Tetramargarin. Es schmilzt bei 60° und erstarrt bei 52°. Bei der Verseifung liefert es bei 60° schmelzende Säure. Die Analyse gab statt 76,4 nur 73,8 p. C. Kohlenstoff und der Verfasser glaubt daher, dass es mit andern weniger kohlenstoffhaltigen Verbindungen verunreinigt gewesen.

Wegen der durch seine Untersuchungen festgestellten

Eigenschaften bleibt der Verfasser bei seiner Behauptung stehen, dass Stearinsäure und Margarinsäure zwei bestimmte und beständige Körper seien, und fügt als Stützpunkt für diese Ansicht noch hinzu, dass wenn die Säuren mehrere Stunden lang bei 300—330° in geschlossenen Röhren erhalten werden, sich kein Gas entwickelt und kein Wasser abscheidet, dass die Säuren ihr krystallinisches Ansehen und ihre respectiven Schmelzpunkte beibehalten*).

Das natürliche Margarin scheint, hinlänglich rein dargestellt, mit dem künstlichen Trimargarin identisch zu sein.

Das *Monopalmitin*, aus Aether krystallisirt und im luftleeren Raum getrocknet, schmilzt erst bei 61° und zeigt in Bezug auf den Schmelzpunkt dieselben Abweichungen wie Monomargarin, wiewohl in weniger stark hervortretender Weise.

Was der Verf. früher (dies. Journ. LX, 198) Tetrapalmitin genannt hatte, beschreibt er jetzt als *Tripalmitin*. Die Analyse dieses Körpers gab 74,9 p. C. Kohlenstoff; die Rechnung verlangt 75,9 p. C. Es ist identisch mit dem natürlichen Palmitin, welches sich in Oliven-Palm-Oel und andern vegetabilischen Oelen findet und bisher häufig mit dem Margarin verwechselt wurde.

Das *Monoleïn* wird aus Oleïnsäure (nach Gottlieb's Methode gewonnen) und Glycerin in einem mit Kohlensäure gefüllten Rohre dargestellt. Es zeigt dieselben Anomalien im Schmelzpunkt wie das Monomargarin. Es ist im leeren Raum flüchtig wie das natürliche Oleïn, wovon sich der Verf. durch directe Versuche überzeugte. Durch Alkohol und Essigsäure wird das Monoleïn nicht zersetzt (im Gegensatz zur frühern Angabe), selbst wenn es 107 Stunden bei 100° damit erhitzt wurde. Dasselbe gilt vom

*) Was diese Thatsachen gegen die Annahme, dass Margarinsäure aus Stearinsäure und Palmitinsäure bestehe, beweisen sollen, ist nicht recht einzusehen. Denn die Umwandlung der Stearinsäure in sogenannte Margarinsäure geschieht erst bei höherer Temperatur, und die Verbindung, welche in der sogen. Margarinsäure enthalten ist, lässt sich bekanntlich unverändert destilliren. Seine bei 60° erhaltene Margarinsäure scheint aber der Verf. nicht der fractionirten Fällung unterworfen zu haben. D. Red.

natürlichen Oleïn. Wässrige Salzsäure zersetzt beide, aber nach 96 Stunden noch nicht vollständig, alkoholische Salzsäure leichter. Monoleïn zersetzt sich an feuchter Luft und wird sauer. Natürliches Oleïn mit Wasser bis 225° erhitzt liefert Oleïnsäure von bemerkenswerther Reinheit und Glycerin.

Trioleïn bildet sich, wenn gleiche Tleile Glycerin und Oleïnsäure bis 200° erhitzt werden und das Produkt nach Entfernung des Wassers mit dem 15—20-fachen Gewicht Oleïnsäure von Neuem 4 Stunden lang einer Temperatur von 240° ausgesetzt wird. Das neutrale Fett wird alsdann mit Kalk, Aether und Thierkohle behandelt, die Lösung concentrirt und mit dem 10-fachen Volum Weingeist vermischt, wobei Trioleïn sich ausscheidet. Es ist bei und unter 10° flüssig, wird an der Luft nach einigen Tagen sauer und verseift sich schwer mit Bleioxyd. Die Analyse gab 77,4 p. C. Kohlenstoff und 11,8 p. C. Wasserstoff, was genau mit der Rechnung und mit der Zusammetzung des natürlichen Oleïns (nach Chevreul) übereinstimmt.

Darnach ist natürliches Oleïn und Trioleïn $= C_{114}H_{104}O_{12}$ $= 3.C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\dot{H}$.

Das *Monovalerin*, $C_{16}H_{16}O_8$, zeigt ein bemerkenswerthes Verhalten gegen Wasser. Mit $^1/_2$ Vol. Wasser bildet es eine klare Flüssigkeit, mit 1 Vol. Wasser vermischt es sich nicht mehr vollständig, mit 8—10 Vol. scheidet es sich in Wasser aus, mit 100 Vol. bildet es eine Emulsion.

Das *Divalerin* erstarrt bei —40° zu einer durchsichtigen halbweichen Masse. Mit $^1/_2$ Vol. Wasser giebt es eine klare Lösung, mit 8—10 Vol. eine wenig beständige Emulsion und mit sehr viel Wasser keine Lösung. In Alkohol gelöst und der Luft ausgesetzt zersetzt es sich unter reichlicher Bildung von valeriansaurem Aether. Mit Ammoniak bildet es Valeramid; mit Wasser, Essigsäure und besonders mit Salzsäure giebt es bei 100° nach längerer Zeit Valeriansäure. An der Luft werden Mono- und Divalerin sauer ohne bemerkliche Absorption von Sauerstoff, denn letzterer, feucht mit der Substanz abgesperrt, wird nur schwach aufgenommen, wenn nicht etwa Messingfeilspähne gegenwärtig sind.

Trivalerin, $C_{36}H_{32}O_{12} = 3.C_{10}H_{10}D_4 + C_6H_8O_6 - 6\dot{H}$, bildet sich, wenn Divalerin 8 Stunden lang mit dem 8—10-fachen Gewicht Valeriansäure bei 220° erhalten wird. Es ist ein neutrales Oel von schwachem, unangenehmen Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Mit kaltem Alkohol und Salzsäure liefert es in 2 Tagen Valerianäther und Glycerin.

Obwohl das von Chevreul im Delphinfett entdeckte Phocenin nicht rein dargestellt werden konnte, so zeigen doch alle seine Eigenschaften und die aus der Zersetzung erhaltenen Mengen des Glycerins, dass es aus Gemengen besteht, die den künstlichen Valerinen identisch sind.

Das *Monobutyrin* bleibt bei —40° flüssig. Werden 8 Vol. desselben nach und nach mit 1, 2, 3 Vol. Wasser vermischt, so bildet sich eine klare Lösung, 2 neue Vol. Wasser bewirken leichte Trübung, noch 13 Volum. eine beständige Emulsion, die erst bei Zusatz von 900 Vol. Wasser fast zur klaren Lösung wird. Mit Alkohol und Salzsäure liefert das Monobutyrin selbst in der Kälte Butteräther und Glycerin. Erhitzt man Glycerin, Butteräther und Salzsäure 102 Stunden lang bis 100°, so bildet sich Butyrin; ohne Zusatz von Salzsäure entsteht nur eine Spur.

Dibutyrin bildet sich nach den schon früher (a. a. O.) bezeichneten Methoden, und auch wenn man 1 Th. Glycerin mit 4 Th Buttersäure bis 200° erhitzt. Das vom Verf. auf die letztangeführte Weise erhaltene Produkt, welches er *Butyridin* nannte, ist nichts als Dibutyrin, hat aber etwas höheres spec. Gew. (= 1,084.) Das Dibutyrin wird an der Luft leicht sauer. Mit 1 Vol. Wasser bildet es eine klare Mischung, mit 2 Vol. Wasser nicht, mit 150—200 Vol. eine durchsichtige (?) Emulsion. Bei —40° bleibt es flüssig, bei 320° destillirt es unzersetzt über, wenn man nicht die Destillation bis zu Ende treibt. Mit Alkohol und Salzsäure liefert es in der Kälte schon nach kurzer Zeit Butteräther, dasselbe geschieht, wenn die alkoholische Lösung des Dibutyrin 3 Wochen lang der Luft ausgesetzt wird. Mit 1 Th. Wasser bei 220° erhitzt zersetzt es sich innerhalb 6 Stunden zu $^2/_3$ in Buttersäure, und diese Zersetzung scheint auch

bei gewöhnlicher Temperatur einzutreten, ohne dass der Sauerstoff eine Rolle dabei spielte.

Tributyrin, $C_{30}H_{26}O_{12} = 3.C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 6\dot{H}$, entsteht, wenn Dibutyrin mit dem 10—15-fachen Gewicht Buttersäure 4 Stunden lang auf 240° erhitzt wird. Es ist ein neutrales, in Aether und Alkohol sehr lösliches Oel von ähnlichem Geruch wie die andern Butyrine, und stechendem, dann bittern Geschmack. Spec. Gew. = 1,056 bei 8°.

Die Analogie des natürlichen Butyrins mit dem künstlichen ist dieselbe wie die des Phocenins zu den Valerinen.

Nach einigen Versuchen scheint es wahrscheinlich, dass auch eine saure Verbindung, d. h. Glycerinbuttersäure existire.

Dieselbe Zersetzbarkeit, welche Bernard an dem natürlichen Butyrin durch den Pancreassaft bemerkte, hat auch der Verf. am Monobutyrin und an dem Schweineschmalz beobachtet. Aus letzterem bildet sich ausser Glycerin eine bei 61° schmelzende fette Säure, aus ersterem Buttersäure. Speichel wirkt auf Monobutyrin nicht ein.

Das *Monacetin* mischt sich mit ½ Vol. Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich bei Zusatz von mehr Wasser trübt. Mit Alkohol und Salzsäure liefert es Essigäther und Glycerin.

Diacetin, $C_{14}H_{12}O_{10} = 2.C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 4\dot{H}$, entsteht beim Erhitzen sowohl von krystallisirter oder verdünnter Essigsäure mit überschüssigem Glycerin bis 200°, als auch von 1 Th. Glycerin mit 4—5 Th. Essigsäure. Dabei scheint sich indess auch, wie beim Butyrin, eine Glycerinessigsäure zu bilden. Das Diacetin hat dieselben Eigenschaften, welche der Verf. in der frühern Mittheilung dem Acetidin zutheilt, dessen er jetzt nicht mehr gedenkt. Es ist nur hinzuzufügen, dass das Diacetin in Benzin und Schwefelkohlenstoff sich löst und dass das nicht destillirte ein spec. Gew. von 1,188 bei 13°, das destillirte von 1,184 bei 16,5° hatte. Bei —40° wird es dick wie Olivenöl. In 1 Vol. Wasser löst es sich klar, mit 3 Vol. wird es trübe, mit 200 Vol. emulsionsartig. An der Luft wird es schwach sauer.

Triacetin, $C_{18}H_{14}O_{12} = 3.C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 6\dot{H}$, gebildet durch Erhitzen des Diacetins mit dem 15—20-fachen Gewicht krystallisirter Essigsäure bei 250°, ist ein neutrales, flüchtiges, mit Wasser nicht mischbares, in Weingeist sehr lösliches Oel von stechend bitterlichem Geschmack und 1,174 spec. Gew. bei 8°.

Das Acetin scheint auch in der Natur fertig gebildet vorzukommen, wenigstens deutet darauf die Anwesenheit der Essigsäure in den Verseifungsprodukten des Leberthrans (Jongh) und des Oels von *Evonymus europ.* (Schweizer).

Das *Monobenzoycin* bildet bei —40° eine durchsichtige harzartige Masse, die sich in Fäden ziehen lässt; bei 320° beginnt es zu sieden und zersetzt sich dabei. Es absorbirt aus der Luft keine merkbare Menge Sauerstoff, wird aber mit der Zeit sauer.

Tribenzoycin, $C_{48}H_{20}O_{12} = 3.C_{14}H_6O_4 + C_6H_8O_6 - 6\dot{H}$, erhält man durch Behandlung des Vorhergehenden mit dem 10—15-fachen Gewicht Benzoësäure bei 250°. Es bildet gereinigt und aus Aether abgeschieden kleine Krystalle, die bei freiwilligem, langsamen Verdunsten sehr schön und lang erhalten werden.

Das *Sebin* wird bei —40° völlig fest.

Die Ameisensäure konnte der Verf. nicht mit dem Glycerin verbinden. Die Oxalsäure zeigte das merkwürdige Verhalten, dass sie bei 100° durch das Glycerin in Ameisensäure und Kohlensäure zerlegt wurde, ohne selbst vorübergehend mit dem Glycerin eine Verbindung einzugehen.

Das Chlorhydrin nennt der Verf. jetzt Monochlorhydrin zum Unterschied vom *Dichlorhydrin*, $C_6H_6Cl_2O_2 = 2HCl + C_6H_8O_6 - 4\dot{H}$, welches sich bildet, wenn Glycerin mit dem 12—15-fachen Gewicht rauchender Salzsäure 24 Stunden lang auf 100° erhalten wird. Dasselbe ist ein neutrales Oel von 1,37 spec. Gew., ätherischem Geruch und 178° Siedepunkt. Bei —35° bleibt es flüssig. In Aether ist es löslich, in Wasser nicht. Mit Kali zersetzt es sich sogleich.

Epichlorhydrin nennt der Verf. ein klares ätherisch riechendes Oel, welches schwerer als Wasser ist und

zwischen 120—130° siedet. Es bildet sich bei Behandlung des Dichlorhydrins mit Salzsäuregas oder rauchender Salzsäure bei 100°. Die Analyse gab für die Verbindung in 100 Theilen:

C	36,2
H	6,2
Cl	38,9

was allenfalls der Formel $C_6H_5ClO_2$ sich nähert, welche in 100 Th. verlangt 38,9 C, 5,4 H, 38,3 Cl. Darnach könnte das Epichlorhydrin auf folgende Art entstanden sein:

$$C_6H_6Cl_2O_2 - HCl. \quad C_6H_7ClO_4 - 2H. \quad C_6H_8O_6 + HCl - 4\dot{H}.$$

Die mit Hülfe von Chlorwasserstoffgas dargestellten Glycerinverbindungen enthalten stets einen Antheil Chlorhydrin in chemischer Verbindung. Sie sind meist ölig, ganz unlöslich in Wasser und schwerer als dasselbe, und wenn sie eine flüchtige Säure enthalten, von stark ätherischem Geruch. Sie entstehen, wenn in das Gemenge von Glycerin und der Säure bei 100° Chlorwasserstoffgas eingeleitet wird. Folgendes sind die vom Verf. näher untersuchten Verbindungen:

Das *Benzochlorhydrin*, $C_{20}H_{11}ClO_6 = C_{14}H_6\dot{O}_4 + C_6H_8O_6 + HCl - 4\dot{H}$, ist eine neutrale Flüssigkeit, die bei —40° erstarrt, mit Kali in Benzoësäure, Salzsäure und Glycerin zerfällt und durch längere Behandlung mit Silberoxyd bei 100° kein Chlorhydrin verliert.

Die *Essigsäureverbindung* ist eine bei —78° erstarrende neutrale Flüssigkeit von stark ätherischem Geruch, die aber aus einem Gemenge verschiedener Substanzen besteht, aus dem bei 180—210° das Dichlorhydrin durch Destillation sich trennen zu lassen scheint, darnach aber doch kein bestimmter Siedepunkt sich einstellt. Die Analysen geben solche Zahlen, dass man annehmen kann, es sei hauptsächlich ein Gemenge aus Dichlorhydrin und einer eigenthümlichen Verbindung, $C_{10}H_9ClO_6$, welche der Verf. Acetochlorhydrin nennt.

Die *Buttersäureverbindung* ist neutral und von sehr stark ätherischem Geruch, bildet mit Wasser keine Emulsion, siedet zwischen 220—260° und kann als aus einem Gemenge von *Butyrochlorhydrin*, $C_{14}H_{13}ClO_6$ und *Butyrodichlorhydrin*, $C_{14}H_{12}Cl_2O_4$ bestehend angenommen werden.

Die *Valeriansäureverbindung* ist neutral, bei —78° fest, von stark ätherischem Geruch und besteht bei 120° getrocknet aus *Valerodichlorhydrin*, $C_{16}H_{14}Cl_2O_4$, gemengt mit einer kleinen Quantität eines andern Körpers.

Das *Stearochlorhydrin* $C_{42}H_{41}ClO_6$ ist krystallisirt und hat, mehrmals aus Aether umkrystallisirt, einen Schmelzpunkt von 28°.

Analoge Verbindungen scheinen zu entstehen, wenn Schwefel-, Phosphor- oder Weinsäure angewendet werden, um die Verbindung des Glycerins mit Buttersäure und Oelsäure zu bewerkstelligen.

Auch die Oleïnschwefelsäure Fremy's und die Oleophosphorsäure scheinen zu dieser Classe von Verbindungen zu gehören.

Glycerin und Alkohol. Analog den Verbindungen des Alkohols mit Holzeist und Fuselöl hat der Verf. auch eine Verbindung des Glycerins mit Alkohol entdeckt, welche er

Diäthylin nennt. Sie entsteht, wenn Glycerin, Bromäthyl und Kali 80 Stunden lang bei 100° erhalten werden, und bildet alsdann die obere flüssige Schicht mit dem unzersetzten Antheil Bromäthyl. Letzterer lässt sich durch Erwärmen bis 40° abdestilliren und das Diäthylin bleibt dann als klares farbloses Oel von schwach ätherischem Geruch zurück. Dasselbe hat 0,92 spec. Gewicht, siedet bei 191°, wird bei —40° nicht fest und ist unlöslich in Wasser. Es besteht aus $C_{14}H_{16}O_6 = 2.C_4H_5Br + C_6H_8O_6 - 2HBr$. Auf glühenden Kalk getröpfelt zersetzt es sich unter Bildung von Acroleïn; mit Schwefelsäure und Buttersäure destillirt giebt es Butteräther.

Es ist bekannt, wie schwierig sich die Formel der natürlichen Fette mit hohem Atomgewicht feststellen lässt, selbst wenn man die Entscheidung auf zuverlässige Analysen möglichst reiner Stoffe gründen will. Dies möge das Beispiel des Stearins veranschaulichen, für welches nachstehende 6 Formeln aufstellbar sind:

		Procentiger Gehalt an C.	H.
I.	$2.C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\dot{H}$	77,2	12,2
II.	3. „ + „ $-6\dot{H}$	76,8	12,3
III.	4. „ + „ $-4\dot{H}$	75,5	12,4
IV.	4. „ + „ $-6\dot{H}$	76,7	12,4
V.	4. „ + „ $-7\dot{H}$	77,3	12,4
VI.	4. „ + „ $-8\dot{H}$	77,9	12,4

Bei der Verseifung giebt I.	fette Säure 93,7;	Glycerin	15,2
„ „ „ „ II.	„ „ 95,7;	„	10,3
„ „ „ „ III.	„ „ 95,3;	„	7,7
„ „ „ „ IV.	„ „ 96,8;	„	7,9
„ „ „ „ V.	„ „ 97,5;	„	8,0
„ „ „ „ VI.	„ „ 98,3;	„	8,0

Unter diesen Formeln stimmen nur zwei sowohl mit der Elementaranalyse als mit den durch Verseifung erhaltenen Mengen Glycerin und fetter Säuren gut überein, nämlich Formel II. und V., und von diesen zieht der Verf. II. vor, obwohl sie sich von den Resultaten der Analyse bei der Verseifung mehr entfernt als III., IV. und V. Die Formel VI. von Gmelin weicht am meisten von den beiderlei Analysen ab.

XC.
Ueber eine neue Reihe schwefelhaltiger Säuren.

Von

A. Kekulé.

(Proced. of the R. Soc. Vol. VII. No. 2. p. 37.)

In der Voraussetzung, dass diejenigen Reihen organischer Verbindungen, für welche Schwefelwasserstoff der Typus ist, in allen Beziehungen den Reihen entsprechen würden, für welche Wasser der Typus ist, schloss ich, dass nicht nur Merceptane und neutrale Sulfide der Alkohole und Aether, sondern auch Verbindungen, die den Säuren, wasserfreien Säuren und Aethern der Säuren entsprechen, sich würden darstellen lassen. Ich versuchte daher, den Schwefel in den letzten Reihen durch Sauerstoff zu ersetzen. Dies geschieht durch die Verbindungen des Schwefels mit Phosphor, P_2S_3 und P_2S_5, welche man leicht erhält durch Zusammenschmelzen des amorphen Phosphors und Schwefels in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Diese Verbindungen wirken auf die Glieder der Reihe des Wassers eben so wie die Verbindungen des Chlors mit Phosphor, aber weniger heftig und mit dem Unterschied, dass sich immer nur eine Atomengruppe bildet, eine Eigenthümlichkeit, die wegen des zweibasischen Charakters der Schwefelsäure zu erwarten war.

Lässt man auf Schwefelphosphor Wasser wirken, so erhält man ein Atom Schwefelwasserstoff, während die Chloride zwei Atome Salzsäure geben.

$$6\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O+P_2S_3=3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S+2PO_3H_3$$

$$6\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O+P_2Cl_6=6HCl+2PO_3H_3$$

Aehnliche Zersetzungen erhält man mit organischen Verbindungen, die zur Reihe des Wassers gehören, wie

aus folgender Uebersicht erhellt, welcher die durch Chlorphosphor gebildeten Produkte zur Seite gestellt sind.

Schwefelwasserstoff.	Chlorwasserstoff.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$	2HCl
Mercaptan.	Chloräthyl + Chlorwasserstoff.
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$	$C_2H_5Cl + HCl$
Schwefeläthyl.	Chloräthyl.
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$	$2.C_2H_5Cl$
Othylschwefelwasserstoff.	Othylchlorid + Chlorwasserstoff.
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S$	$C_2H_3OCl + HCl.$
Othylsulfid.	Othylchlorid.
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S$	$2.C_2H_3OCl$
Othyläthylsulfid.	Othylchlorid + Aethylchlorid.
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$	$C_2H_3OCl + C_2H_5Cl$

Mercaptan erhält man leicht, wenn man dreifach oder fünffach Schwefelphosphor auf Alkohol wirken lässt. Schwefeläthyl kann man auf ähnliche Weise aus Aether bereiten.

Thiacetinsäure. Geschwefelte Essigsäure erhielt ich durch Behandlung von Essigsäure-Hydrat mit dreifach Schwefelphosphor. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch nach Schwefelwasserstoff und Essigsäure, siedet bei ungefähr 93° C., löst Kalium in der Kälte und Zink beim Erwärmen unter Entwicklung von Wasserstoff. Sie verursacht in essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, welcher beim Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol in feinen seidenglänzenden Nadeln erhalten wird, die anfangs farblos sich schnell unter Bildung von Schwefelblei zersetzen. Dieses Bleisalz enthielt 58,8 p. C. Blei (die Rechnung verlangt 58 p. C.) und die Säure enthielt 41,3 p. C. Schwefel (die Rechnung verlangt 42 p. C.). Fünffach Schwefelphosphor wirkt heftig auf Thiacetinsäure ein, es

bilden sich Phosphorsulphochlorid, Othylchlorid und Chlorwasserstoff

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} S + PCl_5 = C_2H_3OCl + HCl + PSCl_3.$$

Thiacetinsaures Othyl. — Schwefelothyl. — Wasserfreie geschwefelte Essigsäure. Fünffach Schwefelphosphor wirkt, wiewohl nur schwach, auf wasserfreie Essigsäure in der Kälte, aber beim Erhitzen sehr heftig. Destillirt man das Produkt, so erhält man die wasserfreie Säure als eine farblose Flüssigkeit von 121° C. Siedepunkt und dem Geruch nach geschwefelter Essigsäure. Beim Zusatz von Wasser fällt sie zu Boden, ohne Anfangs sich zu verändern; nach einiger Zeit jedoch löst sie sich auf und zersetzt sich in geschwefelte und in gewöhnliche Essigsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} S \text{ und } \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} S \text{ und } \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Es scheint, als ob sich auch wasserfreie geschwefelte Essigsäure bildet bei der Einwirkung des Othylchlorids auf Bleiothylsulfid, jedenfalls entsteht Chlorblei. Chlorbenzoyl giebt mit dem Bleisalz eine ähnliche Reaction und möglicher Weise bildet sich dabei eine intermediäre geschwefelte Säure von der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} S.$$

Thiacetinsaures Aethyl. — Geschwefelter Essigäther. Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung des fünffach Schwefelphosphors auf Essigäther. Es ist eine Flüssigkeit, leichter als Wasser, von ungefähr 80° C. Siedepunkt und einem Geruch nach Essigäther und Schwefelwasserstoff.

Nach dem Obigen erzeugen drei- und fünffach Schwefelphosphor organische Verbindungen, in denen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Die so erhaltenen Verbindungen können sich auch bilden durch Ersetzung eines oder zweier Atome Wasserstoff in Schwefelwasserstoff oder eines oder zweier Atome Metall in Schwefelkalium (K_2S), oder ein Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium $\left\{\begin{matrix} K \\ H \end{matrix} S\right\}$ durch organische Radikale. Bekanntlich hat man Mercaptan und die Sulfide der Alkoholradikale auf diese Weise dargestellt.

Die Entstehung einer geschwefelten Verbindung mit einem Säureradikal ist von Gerhardt bei Einwirkung des Schwefelbleis auf Othylchlorid beobachtet. Ich habe nicht viel Versuche dieser Art angestellt, habe aber bemerkt, dass Chlorbenzoyl durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt wird, während es so gut wie Othylchlorid mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium unter Bildung von Chlorkalium sich zersetzt.

XCI.

Einwirkung des Broms auf Pikrinsalpetersäure.

Von

J. Stenhouse.

(Phil. Magaz. Vol. VIII. No. 49, p. 36.)

Da die Angabe Marchand's, dass Brom auf Pikrinsäure nicht einwirke, dem Verf. unwahrscheinlich erschien, digerirte er in einem Apparat, in welchem die verdichteten Dämpfe wieder zurückflossen, Pikrinsalpetersäure mit Wasser und Brom längere Zeit. Das Resultat war hauptsächlich die Bildung von Brompikrin und Bromanil, permanente Gase entwickelten sich nur sehr wenig und erst gegen das Ende der Operation; sie bestanden vorzugsweise aus Stickstoff und Stickoxyd. Es scheint demnach durch Brom die Pikrinsäure zunächst in Bromanil und Brompikrin zu zerfallen: $2.C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + 28Br = C_{12}Br_4O_4 + 6.C_2Br_3NO_4 + 6HBr$, und später zersetzt sich alsdann das Brompikrin.

Brompikrin, $C_2Br_3NO_4$. Bei der Rectification der auf die eben angeführte Weise erhaltenen Produkte geht mit dem Wasser das Brompikrin als tief gelbe Flüssigkeit über, die ihre Farbe einem Ueberschuss von Brom verdankt. Es lässt sich aber in diesem Zustand, auch wenn das letztere

durch Quecksilber entfernt ist, nicht rein erhalten, sondern scheint durch eine kohlenstoffreichere Substanz, wahrscheinlich Bromkohlenstoff verunreinigt zu sein. Wenn man dagegen Pikrinsalpetersäure mit unterbromigsaurem Kalk behandelt, so erhält man nach dem Waschen des Destillats mit Sodalösung, Schütteln mit Quecksilber und Entwässern über Chlorcalcium ein Brompikrin, dessen Zusammensetzung genau mit der Rechnung übereinstimmt, in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_2	4,03	—	
Br_4	80,54	80,01	80,02
NO_4	15,43	—	

Das Brompikrin ist farblos, schwerer als Wasser, riecht ähnlich wie Chlorpikrin, seine Dämpfe greifen die Augen stark an. Es löst sich nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Ohne Zersetzung ist es für sich nicht destillirbar, selbst in Kohlensäuregas nicht. Beim starken Erhitzen zersetzt es sich mit Explosion. Seine alkoholische Lösung wird erst nach längerer Zeit durch Silbersalze zersetzt.

Bromanil, $C_{12}Br_4O_4$. Der Rückstand in der Retorte, von welchem das Brompikrin abdestillirt ist, besteht wesentlich aus Bromanil und unzersetzter Pikrinsäure. Letztere zieht man mit heissem Wasser aus und das zurückbleibende Bromanil befreit man mittelst kalten Alkohols von einem rothen Harz. Das aus Alkohol zweimal umkrystallisirte Bromanil bildet schöne goldglänzende Blätter, ähnlich dem Chloranil oder Jodblei. Es ist fast unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether löslich. Erhitzt schmilzt es und sublimirt leicht in schwefelgelben Krystallen.

Es besteht in 100 Theilen aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C_{12}	17,16	16,98
Br_4	75,73	75,47
O_4	7,11	7,55

Bromhydranil, $C_{12}Br_4H_2O_4$, bildet sich, wenn heisse alkoholische Lösung von Bromanil mit schwefligsaurem Gas

behandelt wird. Es setzt sich bei hinreichender Concentration der Lösung in farblosen, perlmutterglänzenden Krystallen ab, die fast unlöslich in Wasser, aber sehr löslich in Alkohol und Aether sind. Es schmilzt und sublimirt beim Erhitzen in weissen farblosen Blättern.

Bromanilsäure, $C_{12}Br_2H_2O_8$, erhält man, wenn man Bromanil in heisse Kalilauge bringt. Aus der purpurnen Lösung setzen sich bald dunkelbraunrothe Nadeln eines Kalisalzes ab, $K_2C_{12}Br_2H_2O_8$, dessen wässrige Lösung sich fast ganz wie die des chloranilsauren Kalis gegen Metallsalze verhält. Zersetzt man das Kalisalz durch Salz- oder Schwefelsäure, so scheidet sich die Bromanilsäure in schönen glänzenden rothen Blättern aus, die in Alkohol und Wasser mit tief purpurrother, in Aether mit gelber Farbe löslich sind. Durch längere Digestion mit Wasser scheint Bromanil auch etwas von der Säure zu geben, denn das Wasser färbt sich allmählich purpurroth.

Bromanilamid, $C_{12}N_2H_4Br_2O_4$, bildet sich bei Behandlung einer heissen alkoholischen Bromanillösung mit Ammoniakgas oder mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Es ist ein braunrothes krystallinisches Pulver, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, und sublimirt unter theilweiser Zersetzung in braunen Krystallen.

Bromanilaminsäure in Verbindung mit Ammoniak scheint in den dunkel braunrothen Nadeln zu bestehen, welche sich aus der stark ammoniakalischen Lösung des Bromanils absetzen. Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes vorsichtig mit Schwefelsäure, so scheidet sich die Säure in fast schwarzen Prismen ab, bei Temperaturerhöhung aber scheint sie sich in Bromanilsäure zu zersetzen.

XCII.

Ueber die durch trockne Destillation aus dem bituminösen Schiefer von Dorsetshire erhaltenen flüchtigen Basen.

Von

Greville Williams.

(*Chem. Gaz.* Aug. 1854. No. 283, p. 281 aus *Quart. Journ.* Jul. 1854.)

Das rohe Oel, welches bei der trocknen Destillation der Schiefer von Dorsetshire sich gebildet hatte, wurde vom Verf. mit Schwefelsäure behandelt und das dabei erhaltene syrupsdicke rothe Liquidum wiederholt mit Wasser gekocht, um den Theer zu verharzen, der alsdann abgeschöpft wurde. Dabei entwich Pyrrhol.

Die eingedampfte Flüssigkeit, mit Kalk gesättigt, lieferte beim Erhitzen in Destillationsgefässen ein Produkt, von welchem die nicht basischen Oele durch Uebersättigen mit Salzsäure abgeschieden wurden. Die salzsaure Lösung, mit Alkali destillirt, gab die Basen nebst ein wenig Ammoniak, welches letztere durch Waschen mit starker Kalilösung entfernt wurde. Das überschüssige Wasser nahm man durch Kalistücke weg.

Als die so dargestellten ölartigen Basen der fractionirten Destillation unterworfen wurden, ging bis 160° C. ein Gemenge über, welches leicht in Wasser löslich war, während das jenseits 160° Destillirte viel weniger löslich ist. Anfangs erhielt der Vf. unter 160° nur einen geringen Bruchtheil Destillat, nach 6 Rectificationen aber betrug dieser Antheil mehr als die vereinigten Volumina aller übrigen Fractionirungen.

Die Basen sind farblos, stark lichtbrechend, von eigenthümlichem und anhaftenden Geruch, ähnlich dem des Russes. Sie lösen sich leicht in Säuren und bilden deliquescirende Salze, mit Platinchlorid Doppelsalze, unter

denen die der Basen von niedrigem Siedepunkt leicht, die andern schwer krystallisirbar sind.

Alle Destillate von höherem Siedepunkt als 165° C. geben mit Fichtenholz und Salzsäure eine gelbe Färbung, die von 183°—210° C. Siedepunkt färben sich mit Chlorkalklösung schön grün. Die Base, welche diese Färbung verursacht, nennt der Verf. *Vertidin*, sie hat sich aber noch nicht abscheiden lassen, weil sie in zu geringer Menge vorhanden ist.

Der Antheil, welcher zwischen 93—96° C. überging, lieferte ein Platindoppelsalz, welches aus $C_{12}H_7NHCl + PtCl_2$ bestand, also *Picolin* enthielt. Durch die Beimengung anderer flüchtigerer Basen hatte sich demnach das Picolin unter seinem Siedepunkte verflüchtigt.

Das Platindoppelsalz des zwischen 132—138° C. Ueberdestillirten bestand aus $C_{14}H_9NHCl + PtCl_2$, enthielt also *Lutidin*.

Der zwischen 150—155° C. und zwischen 177—183° C. übergehende Theil bestand aus $C_{14}H_9N$, also aus reinem Lutidin. Lässt man die Dämpfe dieser Basis über rothglühenden Kalk gehen, so erhält man eine neue Basis, die sich mit Fichtenholz und Salzsäure schön roth färbt, mit Chlorkalk bläulich grün und von dem Verf. *Carmidin* genannt wird. Ein krystallisirbares Platinsalz konnte bis jetzt nicht erhalten werden und es ist möglich, dass das Carmidin ein Gemisch von Pyrrhol und Vertidin ist.

Zwischen 195—225° C. ging ebenfalls noch wesentlich Lutidin über, aber schon durch eine kohlenstoffreichere Substanz verunreinigt.

Das zwischen 240—252° C. Uebergegangene enthielt die *neue Basis* $C_{16}H_{11}N$, die in der Picolinreihe zwischen Lutidin und der nachher zu erwähnenden letzten steht. Anderson hat sie ein Paar Wochen früher ebenfalls aus dem Knochenöl abgeschieden und ihren Siedepunkt ungefähr zu 150° C. gefunden. Diese Abweichung wird erklärlich durch die Beimengung eines Theils der nächsten Base, welche der Verf. wegen Mangels an Material nicht gehörig durch fractionirte Destillation scheiden konnte.

Das Destillat bei 260° C., welches nur in sehr kleiner Menge erhalten werden konnte, gab nahezu die Zusammensetzung $C_{18}H_{13}N$ und enthielt also die kohlenstoffreichste Base in der Picolinreihe, oder vielmehr in der Pyridinreihe, welche dem Cumidin in der Anilinreihe entspricht. Der Verf. nennt sie, weil sie, verglichen mit den andern zugleich vorkommenden Basen, so wenig flüchtig ist, *Parvolin.*

Die Reihe der Basen, die durch trockne Destillation thierischer Substanzen, so wie stickstoffhaltiger vegetabilischer (z. B. der Bohnen) erhalten wird, ist also bis jetzt folgende:

Pyridin	$C_{10}H_5N$	isomer	mit	?
Picolin	$C_{12}H_7N$	„	„	Anilin.
Lutidin	$C_{14}H_9N$	„	„	Toluidin.
Neue Basis	$C_{16}H_{11}N$	„	„	Xylidin.
Parvolin	$C_{18}H_{13}N$	„	„	Cumidin.

XCIII.
Ueber die Einwirkung der Eisenoxydulsalze auf das Nitronaphtalin und das Nitrobenzin.

Von

A. Béchamp.

(Compt. rend. XXXIX, p. 26.)

Ich habe früher gezeigt, dass man durch Einwirkung der Eisenoxydulsalze auf Pyroxylin und die entsprechenden Nitroprodukte der Stärke und des Gummis die primitiven Substanzen, Cellulose, Stärke und Gummi leicht wieder erhalten kann. Besonders merkwürdig ist der Versuch mit der Schiessbaumwolle. Aller Stickstoff des Produkts entweicht als reines Stickstoffoxydgas, das Eisenoxydul oxydirt sich höher, und die Baumwolle wird ohne Veränderung der Textur und der physikalischen Eigenschaften regenerirt.

Die erwähnten Nitroprodukte verhalten sich also in diesem Falle wie wirkliche salpetersaure Salze, denn diese geben bekanntlich bei Gegenwart von Eisenoxydulsalzen allen Stickstoff in Form reinen Stickstoffoxydgases ab, während das Eisenoxydul durch den übrigen Sauerstoff der Salpetersäure höher oxydirt wird.

Lässt man reducirende Körper anderer Art, besonders Schwefelwasserstoff auf das Pyroxylin wirken, so treten andere Erscheinungen ein.

Ich beabsichtigte, die Einwirkung der Eisenoxydulsalze auf die Nitroprodukte der Kohlenwasserstoffe, wie Nitronaphtalin und Nitrobenzin zu untersuchen. Hier trat eine ganz andere Reaction als beim Pyroxylin ein; sie war der bei Einwirkung des Schwefelwasserstoffs beobachteten ähnlich. Aller Stickstoff des Nitroprodukts blieb mit den Elementen des Kohlenwasserstoffs verbunden, und es bildete sich die entsprechende organische Base. Während jedoch die Bildung des Anilins mittelst Schwefelwasserstoff nur sehr schwer vor sich geht, lässt sie sich mit Hülfe der Eisensalze sehr leicht ausführen, und ich glaube, dass von allen Darstellungsmethoden dieser Base keine so bequem und so wenig kostspielig ist, als die eben angegebene.

Die Bereitung des Naphtalidams aus Nitronaphtalidin lässt sich auf diese Weise eben so leicht ausführen, und ich glaube, dass die angeführte Methode zur Darstellung der künstlichen, von Kohlenwasserstoffen herstammenden, organischen Basen mit Vortheil ausgeführt wird.

Das Sulfat, das Oxalat und das Chlorür des Eisens wirken auf Nitronaphtalin und Nitrobenzin, die einzigen Körper, welche ich bis jetzt geprüft habe, nicht merklich ein. Dagegen werden Eisenoxydulsalze einer schwachen Säure, z. B. essigsaures Eisenoxydul, heftig angegriffen, indem Gas entweicht und unter Abscheidung von Eisenoxyd Naphtalidam oder Anilin gebildet wird.

Ich werde in Kurzem eine genaue Beschreibung dieser Darstellungsmethoden geben. Wendet man käufliches Benzin an, so kann man für 20 Fr. wenigstens 1 Kilogrm. Anilin erhalten.

XCIV.
Ueber den Dimorphismus in activen Substanzen.

Von

L. Pasteur.

(Compt. rend. XXXIX, p. 20.)

Ich habe durch meine früheren Untersuchungen nachgewiesen, dass jede krystallisirbare, auf polarisirtes Licht wirkende (active) Substanz eine Krystallform besitzt, deren Spiegelbild durch jene nicht deckbar ist. Doch findet hier kein reciprokes Verhältniss statt, d. h. von der nicht-deckbaren Hemiedrie darf nicht immer auf die Eigenschaft, die Polarisationsebene zu drehen, geschlossen werden. So ist schwefelsaure Magnesia nach Art der weinsteinsauren Salze, des Zuckers, des Asparagins etc. hemiedrisch, allein selbst die concentrirtesten Lösungen der schwefelsauren Magnesia sind ohne Einwirkung auf polarisirtes Licht. Der Quarz zeigt, wie die angeführten organischen Verbindungen, nicht-deckbare Hemiedrie, doch wirkt er weder im geschmolzenen noch im gelösten Zustande auf das Licht. Will man dies letzte Beispiel nicht gelten lassen, indem man einwendet, dass die energischen Mittel, welche man zum Schmelzen oder Lösen des Quarzes anwendet, die Dissymmetrie der molekulären Gruppen aufheben könnten, eben so wie die Wärme die active Aepfelsäure und Weinsäure in inactive Säuren verwandelt, so erinnere ich an die merkwürdige Krystallisation des ameisensauren Strontians, welche mit der des Quarzes die grösste Aehnlichkeit besitzt. Jede Krystallisation des ameisensauren Strontians liefert hemiedrische Krystalle, und zwar rechte und linke, eben so wie man dies bei den natürlichen Quarzkrystallen findet. Da dieses Salz in kaltem Wasser leicht löslich ist, kann man die rechten oder linken Krystalle leicht in Lösung beobachten, ohne sie zuvor der Einwirkung energischer Mittel unterworfen zn haben. Doch findet niemals eine

Ablenkung statt. Ja sogar eine Lösung von ausschliesslich rechten oder ausschliesslich linken Krystallen liefert bald rechte bald linke Krystalle. Die Dissymmetrie der Form muss also nothwendig als eine Folge der innern Anordnung des Krystalls angesehen werden; denn ist der Krystall zerstört, so verschwindet alle Dissymmetrie.

Moleküle, welche auf polarisirtes Licht nicht wirken, können sich also im Augenblicke der Krystallisation so gruppiren, dass sie Krystalle bilden, welche hinsichtlich der Form alle Eigenschaften der hemiedrischen Krystalle activer Substanzen besitzen. Ueberdies zeigen die inactiven hemiedrischen Substanzen bald die rechte und linke Form nebeneinander, wie dies beim Quarz und dem ameisensauren Strontian der Fall ist, bald tritt nur eine der nicht deckbaren Formen auf, z. B. bei der schwefelsauren Magnesia und dem zweifach-schwefelsauren Kali. In der That habe ich mich überzeugt, dass das bei diesen beiden Substanzen auftretende Tetraëder immer dasselbe ist; man findet bei denselben nie die directe und die umgekehrte Form zugleich, wie dies fast regelmässig bei dem ameisensauren Strontian und dem Quarz der Fall ist.

Nachdem diese Thatsachen festgestellt sind, nehme ich, lediglich um meine neuen Beobachtungen verständlicher zu machen, für einen Augenblick an, dass die Moleküle, welche nicht inactiv sind, sondern im Gegentheil eine Drehung der Polarisationsebene bewirken, im Augenblicke der Krystallisation sich so gruppiren, dass sie jene Eigenthümlichkeit zeigen, welche wir an der schwefelsauren Magnesia oder dem ameisensauren Strontian beobachten. Mit andern Worten, stellen wir uns vor, dass die Moleküle z. B. eiues weinsauren Salzes in dem Augenblicke, in welchem sie sich zu Krystallen anordnen, denselben Einflüssen unterworfen seien, durch welche die schwefelsaure Magnesia bestimmt wird, die hemiëdrische Form anzunehmen. Welches wird bei dieser Voraussetzung der hemiëdrische Charakter der Form sein. Es ist leicht einzusehen, dass unter solchen Bedingungen die beiden Formen des weinsteinsauren Salzes nicht werden zwei Formen sein können, welche hinsichtlich ihrer Hemiëdrie

mit den beiden Formen des ameisensauren Strontians oder des Quarzes zu vergleichen sind. Denn dem weinsteinsauren Salze, von welchem wir sprechen, gleichviel was für eins es ist, entspricht ein anderes von umgekehrter Form (*il a son inverse*), und dieses letztere könnte, wenn es denselben Umständen wie das erstere unterworfen wird, offenbar nur dieselben beiden Formen darbieten, in welchen schon das erstere aufgetreten ist. Es würde also zwischen diesen beiden weinsauren Salzen, von welchen das eine von der rechten, das andere von der linken Weinsäure herstammt, kein Unterschied stattfinden. Dies ist jedoch ganz unmöglich, da in dem vorliegenden Falle die absolute Identität der Formen die Identität der Produkte unbedingt mit sich führen würde, welche in Wirklichkeit nicht existirt.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass es von grossem Interesse ist, einen Fall von Dimorphismus an den auf polarisirtes Licht wirkenden Substanzen untersuchen zu können. Denn es ist klar, dass die eben ausgesprochene Hypothese, nach welcher sich die activen Moleküle eben so wie die inactiven der schwefelsauren Magnesia oder des ameisensauren Strontians gruppiren sollen, nur unter Voraussetzung des Dimorphismus einer activen Substanz Geltung erlangen kann; und das, was nur eine zufällige Eigenschaft ist, wenn es sich um den Dimorphismus in den inactiven Molekülen handelt, könnte da, wo mit dem Dimorphismus die Wirkung auf polarisirtes Licht verbunden ist, eine nothwendige Eigenschaft sein.

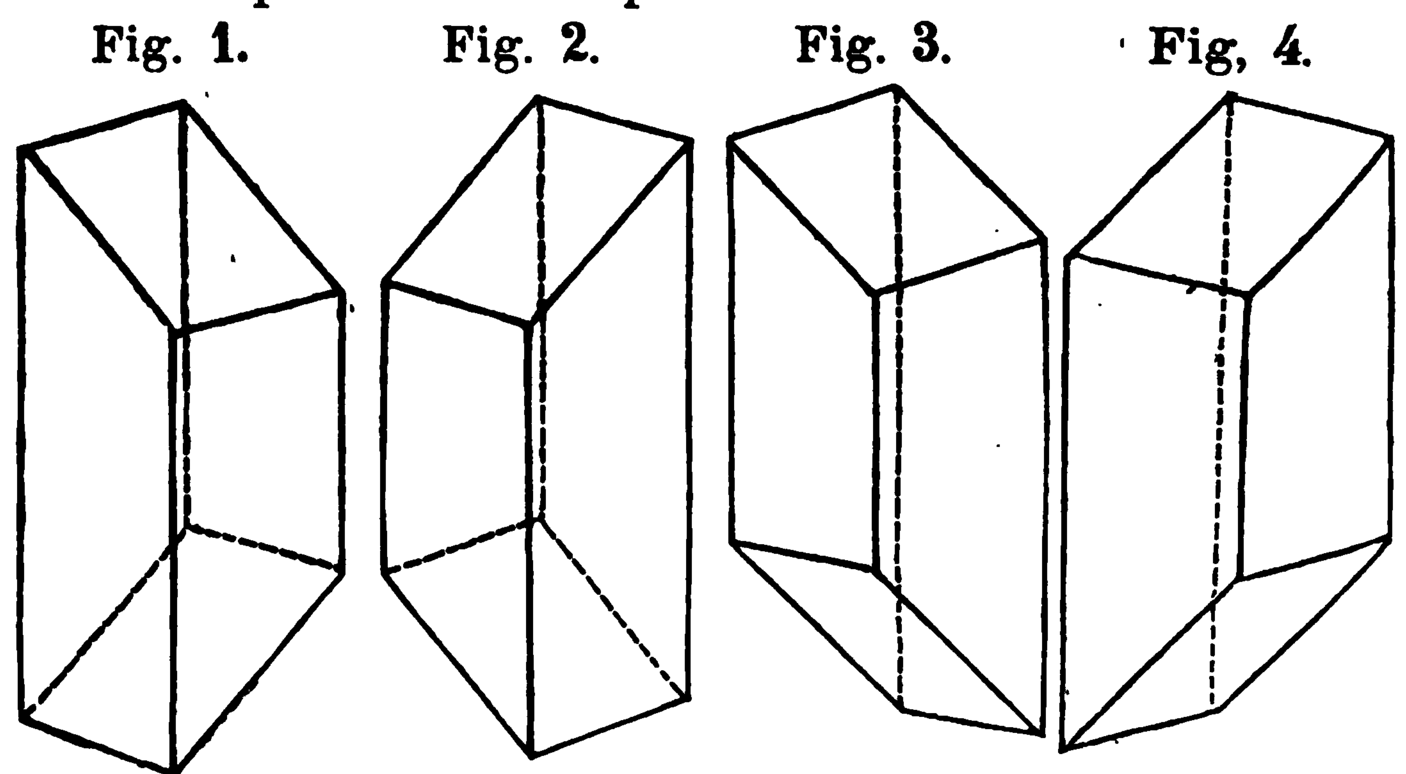
Ich habe nun das erste Beispiel von Dimorphismus bei activen Substanzen aufgefunden, und ich werde zeigen, dass die Dissymmetrie der dimorphen Varietäten durch ganz besondere Eigenschaften charakterisirt ist.

Das neutrale Ammoniaksalz der rechten Weinsäure wird sehr leicht erhalten, wenn man rechte Weinsäure mit Ammoniak sättigt. Die Lösung giebt beim Erkalten oder bei freiwilliger Verdunstung schöne, grosse Krystalle, welche dem System des schiefen Prismas mit rechtwinkliger Basis angehören; das Prisma kommt dem geraden Prisma sehr nahe. Diese Form wollen wir die *erste Form* nennen.

Das neutrale Ammoniaksalz der linken Weinsäure erhält man auf gleiche Weise aus der linken Weinsäure. Diese beiden Salze besitzen dieselben, nicht deckbaren Formen, wie dies in der ganzen Reihe der weinsteinsauren Salze der Fall ist.

Setzt man zu der Lösung dieses rechten oder linken weinsteinsauren Salzes eine kleine Menge neutrales äpfelsaures Ammoniak, so verändert das weinsteinsaure Salz seine Form, indem es wasserfrei krystallisirt, ohne übrigens mit dem äpfelsauren Salz in Verbindung zu treten. Die neue Form, welche die *zweite* heissen soll, gehört dem geraden Prisma mit rhombischer Basis an, und liefert ein neues Beispiel von Dimorphismus.

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig, 4.



Diese zweite Form, die in Fig. 1. abgebildet ist, erscheint auf den ersten Anblick sehr sonderbar, doch ist sie leicht zu begreifen, wenn man sie als aus einem Oktaëder des geraden Prismas mit rhombischer Basis abgeleitet betrachtet. Denken wir uns an einem geraden rhombischen Prisma die acht identischen (gleichwerthigen) Kanten abgestumpft, so dass dasselbe an beiden Enden eine oktaëdrische, vierflächige Zuspitzung erhält, und verlängern wir dann an jedem dieser beiden Oktaëder eine Fläche, bis die sechs übrigen Flächen der beiden Oktaëder verschwunden sind: so erhält man genau eine Form von der vorliegenden Art, wenn die beiden verlängerten Flächen zwei einander nicht parallele Flächen sind.

Diese Ableitung der zweiten Form des Ammoniak-

salzes der rechten Weinsäure von dem Prisma mit rhombischer Basis, auf dessen Flächen die Flächen eines Oktaëders aufgesetzt sind, ist nicht willkührlich, denn oft findet man die sechs Oktaëderflächen, welche wir verschwinden liessen, ausgebildet; die Dissymmetrie ist dann der ungleichmässigen Ausbildung zweier Flächen zuzuschreiben.

Der interessanteste Punkt meiner Arbeit beruht darauf, dass sich zu der in Rede stehenden Form drei identische, durch sie jedoch nicht deckbare Formen finden lassen. Um diese drei anderen Formen zu erhalten, hat man nur in dem rhomboidalen Oktaëder successiv je zwei auf entgegengesetzten Seiten liegende, nicht parallele Flächen zu verlängern. Geht man alle möglichen Combinationen durch, so erhält man vier Formen, die aus gleichen Theilen bestehen, deren Flächen gleiche Neigung besitzen und von denen doch keine mit einer der drei übrigen deckbar ist. Die neue Art von Formen entsteht nicht dadurch, dass man die Hälfte der Flächen, sondern dadurch, dass man Dreiviertel der homoëdrischen Flächen verschwinden lässt. Es findet also hier nicht Hemiëdrie, sondern eine nicht deckbare *Tetartoëdrie* statt.

Der Ausdruck „Tetartoëdrie" ist schon in die Wissenschaft aufgenommen; er findet sich in einigen deutschen Krystallographien. Man ist jedoch zu diesem Begriff nur durch geometrisch krystallographische Betrachtungen gelangt. Hier offenbart sich die reelle Bedeutung desselben und zwar in überraschender Weise. Die deutschen Krystallographen führen nur den Achtundvierzigflächner des regulären Systems (Hexakisoktaëder des Tesseralsystems) an, aus dem durch Hemiedrie zwei nicht deckbare Vierundzwanzigflächner abgeleitet werden können, welche durch eine neue Hemiëdrie vier ähnliche nicht deckbare Formen mit 12 Flächen geben.

Das linke weinsaure Ammoniak giebt unter denselben Umständen wie das entsprechende rechte Salz eine zweite Form, welche mit der gewöhnlichen unvereinbar ist. Dieselbe ist Fig. 2. abgebildet und entspricht einer der Formen, die wir durch Tetartoëdrie aus dem rhomboidalen Prisma mit der Oktaëdercombination abgeleitet haben.

Ich habe sorgfältig untersucht, ob sich unter den zweiten Formen der beiden weinsauren Ammoniaksalze nicht die Formen Fig. 3. und Fig. 4. fänden, doch habe ich sie nie angetroffen. Es findet hier ein analoges Verhältniss statt, wie bei der schwefelsauren Magnesia und dem zweifach-schwefelsauren Kali, an denen man immer nur eine der beiden möglichen hemiëdrischen Formen beobachtet und folglich der Gegensatz zu dem, was bei dem salpetersauren Strontion und dem Quarz Statt hat, bei welchen man in einer und derselben Krystallisation beide Formen antrifft.

Ich sagte oben, dass die Tetartoëdrie der weinsauren Ammoniaksalze bisweilen nur durch eine stärkere Ausbildung der tetartoëdrischen Flächen angedeutet sei, dass aber die acht Oktaëderflächen an dem Prisma vorhanden seien. Ich muss hinzufügen, dass oft auch nur die vier Tetraëderflächen zu erkennen sind, und dass dann die Tetartoëdrie aus der vorherrschenden Ausbildung von zweien dieser vier Flächen hervorgeht. Dies beweist, dass die Tetartoëdrie eben so gut als die Hemiëdrie einer Hemiëdrie angesehen werden kann, wie als Tetartoëdrie einer Homoëdrie.

Die angeführten Thatsachen lassen nicht allein eine neue Art von Dissymmetrie der Krystallformen erkennen, sondern sie scheinen auch hinsichtlich der Frage über den Dimorphismus allgemeine Aufschlüsse zu ertheilen.

Man kann sich den Dimorphismus auf doppelte Weise vorstellen, entweder als das Resultat einer geringen Veränderung in der Anordnung der Atome des chemischen Moleküls, oder als das Resultat einer verschiedenen Gruppirung der chemischen Moleküle in dem Krystall, ohne dass die Anordnung der elementaren Atome in den chemischen Molekülen selbst irgend wie verändert wird. Nimmt man nun an, dass eine active Substanz, wie das weinsaure Ammoniak, in Folge irgend einer Veränderung hinsichtlich der Anordnung der Atome im Innern des Moleküls dimorph ist, so muss das neue Molekül, welches so wie das gewöhnliche dissymmetrisch ist, zu einer Hemiëdrie von derselben Art, nämlich zu einer einfachen, nicht deckbaren

Hemiëdrie führen. Wenn dagegen der Dimorphismus nur die Folge einer neuen Art der Gruppirung der Moleküle in dem Krystall ist, so ist klar, dass, wenn die Moleküle activ sind, diese andere Gruppirung dissymmetrisch sein muss, bald in dem einen, bald in dem andern Sinne, so wie dies ausnahmsweise bei den inactiven Molekülen der Fall ist. Und da sich nun die erste Dissymmetrie der Moleküle eben so wie diejenige, welche aus einer andern Gruppirung der Moleküle in dem Krystall hervorgeht, in irgend einer Weise auf die durch die Zusammenlagerung der Moleküle gebildete Form übertragen muss, so hat man gewissermassen eine doppelte Dissymmetrie, und es muss folglich vier mögliche Formen geben, zwei für die rechten Moleküle und zwei für die linken. Da es durchaus unmöglich ist, dass die beiden Formen des rechten Salzes dieselben sind als die beiden Formen des linken, so werden die vier Formen, obgleich ihren verschiedenen Theilen nach identisch, doch nicht unter einander deckbar sein. Dies ist meiner Ansicht nach die natürlichste Erklärung der angeführten neuen Thatsachen.

Aus der Existenz der neuen Art von Dissymmetrie der activen Moleküle ergiebt sich noch eine andere, vielleicht noch wichtigere Consequenz. Ich habe die optischen Eigenschaften der genannten tetartoëdrischen Krystalle nicht untersuchen können, da mir, um sie darzustellen, immer nur kleine Mengen Substanz zu Gebote standen und eine Handhabung derselben in den Apparaten schwierig war. Doch würden derartige Untersuchungen von grossem Interesse sein. Denn übt der Krystall, wie sich vermuthen lässt, auf polarisirtes Licht einen Einfluss aus, der von seiner dissymmetrischen Structur abhängig ist, so muss sich die Wirkung vier Mal mit identischen und doch verschiedenen Merkmalen, entsprechend den vier angegebenen Formen, wiederholen. Das Rotationsvermögen scheint, so unbekannt auch die ersten Ursachen desselben sind, mit der Hemiëdrie in vollständigem Zusammenhange zu stehen. Die Ablenkung geschieht nach rechts oder nach links, jenachdem die Hemiëdrie eine directe oder eine umgekehrte Form liefert. Man weiss aber a priori nicht, welche

Wirkung den tetartoëdrischen Formen eigenthümlich sein wird. Ohne hierüber ein voreiliges Urtheil aussprechen zu wollen, begnüge ich mich, die Physiker und Geometer auf die Untersuchungen aufmerksam zu machen, welche *möglicher Weise* eine optische Erscheinung erkennen lassen, die viermal identisch und nicht deckbar sein könnte.

XCV.
Untersuchungen über die Salicyläther.

Von

Ch. Drion.

(Compt. rend. XXXIX, p. 122.)

Gerhardt hat vor Kurzem*) neue Salicylverbindungen beschrieben, die er erhielt, indem er organische Chlorüre auf Gaultheriaöl oder salicylsaures Aethyloxyd reagiren liess.

Erhitzt man z. B. Gaultheriaöl mit Benzoylchlorür, so erhält man eine Verbindung, die sich von der ersteren nur dadurch unterscheidet, dass ein Molekül Wasserstoff durch ein Molekül Benzoyl vertreten ist.

Da nun in den Salicyläthern, wie Cahours beobachtet hat, ein Molekül Wasserstoff durch ein metallisches Molekül vertreten werden kann, so glaubte Gerhardt annehmen su müssen, dass das Gaultheriaöl nicht durch ein Molekül Wasser repräsentirt werde, in welchem die eine Hälfte des Wasserstoffs durch Salicyl, die andere durch Methyl vertreten sei, sondern durch ein Molekül Wasser, in welchem die eine Hälfte Wasserstoff durch die Gruppe Methylsalicyl ersetzt sei, während die andere Hälfte noch durch doppelte Zersetzung gegen ein Metall oder ein Radikal, wie das Benzoyl, ausgetauscht werden könne. Die

*) Dies. Journ. LXI, p. [illegible]

Constitution des Gaultheriaöls würde also durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(CH_3)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

und sonach die Constitution der von Cahours entdeckten Verbindung des Gaultheriaöls mit Kali durch

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(CH_3)O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O$$

und die des benzoësauren Methylsalicyl durch

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(CH_3)O_2 \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O$$

Auf dieselbe Weise hat Gerhardt das cuminsaure und das bernsteinsaure Methylsalicyl erhalten.

Das Gesagte lässt sich in gleicher Weise auf das salicylsaure Aethyloxyd anwenden. Behandelt man dasselbe mit Benzoylchlorür, so erhält man benzoësaures Aethylsalicyl:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(C_2H_5)O_2 \\ C_7H_5\ O \end{matrix}\right\} O$$

woraus hervorgeht, dass das salicylsaure Aethyl dieselbe Constitutión als das salicylsaure Methyl besitzt.

Da Gerhardt den Wunsch äusserte, seine Resultate durch neue Versuche bestätigt und verallgemeinert zu sehen, habe ich die Analyse der genannten Verbindungen wiederholt, und Zahlen erhalten, die mit den bereits gefundenen vollkommen übereinstimmen.

Da das salicylsaure Aethyl nur der Einwirkung des Benzoylchlorürs unterworfen war, liess ich Succinylchlorür auf dasselbe reagiren. Ich zog letzteres anderen Chlorüren vor, weil die Bernsteinsäure zweibasisch ist und folglich die Zusammensetzung des bernsteinsauren Aethylsalicyls nicht von *einem* Molekül salicylsauren Aethyl derivirt, sondern von zwei Molekülen, in welchen aller freie Wasserstoff durch die Succinylgruppe ersetzt wird. Die Formel des bernsteinsauren Aethylsalicyl ist also:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(C_2H_5)O_2 \\ C_7H_4(C_2H_5)O_2 \end{matrix}\right\} O$$

$$C_4H_4O_2\} O$$

Diese Verbindung krystallisirt in langen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, sehr leicht löslich in siedendem Alkohol. Sie kann, ohne sich zu verändern, mit einer concentrirten wässrigen Kalilösung gekocht werden.

Endlich habe ich versucht, das *salicylsaure Amyl* darzustellen, um zu sehen, ob auch dieser Aether dieselben Verbindungen eingeht. Der Versuch bestätigte meine Vermuthung.

Man hat schon früher das salicylsaure Amyl auf dem gewöhnlichen Wege der Aetherbildung zu bereiten gesucht, aber ohne Erfolg. Mir ist es gelungen, ihn mittelst Salicylchlorür und Amylalkohol darzustellen. Es ist nöthig, hierbei nur mit geringen Mengen auf einmal zu operiren, da sonst die Reaction zu heftig ist und nur wenig Aether erhalten wird, während sich eine grosse Menge von Zersetzungsprodukten, besonders viel Phenylhydrat, bildet.

Das salicylsaure Amyl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, ist schwerer als Wasser und in letzterem unlöslich; sein Geruch ist angenehm; es siedet bei 270°.

Mit concentrirter, kochender Kalilösung behandelt entwickelt es Amylalkohol, während salicylsaures Kali zurückbleibt. Seine Zusammensetzung wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\left.\begin{array}{r}C_7H_4(C_5H_{11})O_2\\ H\end{array}\right\}O.$$

Wird diese Verbindung mit kalter, concentrirter Kalilauge behandelt, so erstarrt die Masse, indem sich der Körper

$$\left.\begin{array}{r}C_7H_4(C_5H_{11})O_2\\ K\end{array}\right\}O$$

bildet, welcher das Analogon zu der Kaliverbindung des Gaultheriaöls ist.

Bei der Behandlung mit Benzoylchlorür endlich verhält sich das salicylsaure Amyl den übrigen Salicyläthern analog, und giebt *benzoësaures Amylchlorür*

$$\left.\begin{array}{r}C_7H_5(C_5H_{11})O_2\\ C_7H_5\ \ O\end{array}\right\}O.$$

Dies Produkt bleibt lange Zeit klebrig, und wird nur schwer fest.

Das Salicylchlorür, welches ich zur Bereitung des salicylsauren Amyls anwendete, ist zuerst von Gerhardt durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Gaultheriaöl erhalten worden. Bei dieser merkwürdigen Reaction bilden sich nur Spuren von Phosphoroxychlorür; aber es entweicht viel Salzsäure, und zugleich habe ich die Bildung einer reichlichen Menge von Methylchlorür nachgewiesen. Das Salicylchlorür kann bis 200° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, aber es lässt sich nicht destilliren.

Um es rein zu erhalten, versuchte ich es unter einem geringeren Druck als dem der Atmosphäre zu destilliren, allein starke Salzsäuredämpfe, welche aus der Luftpumpe hervorgingen, verhinderten die Anwendung dieses Apparats. Ich setzte daher die Destillation unter dem Drucke der Atmosphäre fort und erhielt in der Vorlage eine rauchende Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften der organischen Chlorüre besass.

Beim Erhitzen mit Wasser wird die Flüssigkeit gelöst, und beim Erkalten erhält man Krystalle, die aus einem Gemenge von Salicylsäure und Chlorbenzoësäure bestehen. Da die erstere dieser beiden Säuren in Wasser viel löslicher ist, als die zweite, so kann man diese letztere durch wiederholtes Waschen der Krystalle rein erhalten. Aus der Analyse der *Chlorbenzoësäure* konnte ich schliessen, dass das Chlorür, welches bei der Zersetzung des Salicylchlorürs gebildet wird, das Chlorür des Chlorbenzoyls

$$C_7H_4ClO, Cl$$

ist. Dasselbe hatte schon Chiozza bei Behandlung der Salicylsäure mit Phosphorchlorid erhalten.

Es ist unmöglich, das Chlorür des Chlorbenzoyls von dem Salicylchlorür durch Destillation zu trennen. Bei jeder Rectification zersetzt sich ein Theil des letzteren und die Siedepunkte beider Verbindungen scheinen einander sehr nahe zu liegen. Doch scheint das Chlorür des Chlorbenzoyls das minder flüchtige zu sein; denn fängt man die über 250° destillirende Flüssigkeit für sich auf, so findet man, dass sich dieselbe beim Behandeln mit Wasser in fast reine Chlorbenzoësäure verwandelt. Ohne Zweifel würde man das Chlorür des Chlorbenzoyls rein erhalten,

wenn man ein chlorbenzoësaures Salz mit Phosphoroxychlorür behandelt. Die nachtheilige Einwirkung des Produkts auf die Augen und die Brust verhinderten mich jedoch, diese Untersuchungen fortzusetzen.

Um vollständige Sicherheit über die Bildung des Chlorürs des Chlorbenzoyls zu erlangen, liess ich diese Verbindung auf kohlensaures Ammoniak einwirken, um das *Chlorbenzamid* zu bilden. Der Versuch gelang. Das Salicylchlorür bildet nämlich, wenn man es mit kohlensaurem Ammoniak zusammenbringt, kein Amid. Die Reaction ist sehr lebhaft und man erhält ausser dem Chlorbenzamid nur salicylsaures Ammoniak und andere in Wasser ebenfalls lösliche Produkte; das Chlorbenzamid ist also das einzige in Wasser unlösliche Produkt.

Dieses neue Amid krystallisirt aus seiner Lösung in Alkohol oder Ammoniak in sehr schönen perlmutterglänzenden Nadeln. Bei Behandlung desselben mit kochender Kalilauge entweicht Ammoniak.

XCVI.
Ueber den Walrath.

Von

W. Heintz.

(Pogg. Ann. XCII, p. 429.)

Diese neuen Untersuchungen des Verf., in welchen er wie früher (s. dies. Journ. LVII, 30) den Walrath mit alkoholischer Kalilösung ($4^1/_2$ Pfd. $\dot{K}\dot{H}$ auf 10 Pfd. gereinigten Walrath) verseifte, die Säuren, nachdem sie an Baryterde gebunden, durch Salzsäure wieder frei machte und die so gewonnene einmal aus Alkohol abgeschiedene rohe Aethalsäure (von 42,5° C. Schmelzpunkt) zahlreichen fractionirten Fällungen mit essigsaurer Magnesia unterwarf, nachdem aus ihr der in Alkohol schwerer lösliche Antheil

von Palmitinsäure und Stearinsäure zum grössten Theil abgeschieden war, haben das Resultat ergeben, dass der Walrath wesentlich nur *vier Verbindungen des Aethals und Stethals* enthält und zwar folgende:

1) *Stearinsäure,* Schmelzpunkt = 69,2° C.
2) *Palmitinsäure* „ 62° C.
3) *Myristinsäure* „ 53,8° C.
4) *Laurostearinsäure* „ 43,6° C.

Die Stearinsäure und Palmitinsäure fanden sich vorwaltend in dem 1sten bis 3ten Antheil der Magnesiafällung, der 4te bis 6te Antheil enthielt wesentlich Myristinsäure, aber auch noch die beiden erstern; die 7te und 8te Fällung bestand aus vorwaltend Palmitinsäure, wahrscheinlich mit Myristinsäure gemengt; die 9te bis 17te Fällung enthielt ein Gemenge, in welchem wesentlich Myristinsäure enthalten war; der 18te und 19te Antheil enthielt dieselbe Säure und die 20ste Fällung (durch Ammoniak bewerkstelligt) bestand aus Laurostearinsäure, mit ein wenig Myristinsäure gemischt.

Zunächst sucht der Verf. nachzuweisen, dass die Säuren von 53,8° C. und 43,6° C. mit der Myristinsäure und beziehungsweise der Laurostearinsäure identisch sind.

Die *Myristinsäure* unterscheidet sich äusserlich gar nicht von der Palmitinsäure, sie krystallisirt nach dem Schmelzen schuppig, löst sich leichter als Palmitinsäure in Alkohol und scheidet sich daraus bei hinreichender Concentration in perlmutterglänzenden Blättchen wieder ab. Der Schmelzpunkt liegt constant bei 53,8° C., sie besteht aus $C_{28}H_{28}O_4$. Dass Playfair für diese Säure einen Schmelzpunkt von 49° C. fand, lag in der Beimischung einer kohlenstoffärmeren Säure.

Die Salze der Myristinsäure wurden entweder durch Fällung des in verdünntem Weingeist gelösten Natronsalzes mit den betreffenden Metalloxydsalzen ($\dot{Ag}\bar{\ddot{N}}$, $\dot{Pb}\bar{\ddot{N}}$, $\dot{Cu}\dddot{S}$) erhalten, oder durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Säure mit dem essigsauren Salz der Basis ($\dot{Ba}\bar{A}$), das Magnesiasalz durch Zusatz von $\dot{Mg}\dddot{S}$ zu der

mit überschüssigem Ammoniak und Salmiaklösung versetzten Lösung der Säure.

Myristinsaures Silberoxyd ist schneeweiss, voluminös, amorph, färbt sich nur wenig am Licht und lässt sich bis 100^0 ohne Zersetzung erhitzen und besteht aus $\dot{A}gC_{28}H_{27}O_3$. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich, ehe es schmilzt.

Myristinsaures Bleioxyd, dem vorigen ähnlich, schmilzt bei 110^0—120^0 und erstarrt unkrystallinisch. Bei höherer Temperatur wird es braun und entwickelt dann brennbare Gase. Es besteht aus $\dot{P}bC_{28}H_{27}O_3$.

Myristinsaures Kupferoxyd ist ein bläulich-grünes voluminöses Pulver mikroskopischer kleiner Nadeln, sintert etwas über 100^0 zusammen und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Es besteht aus $\dot{C}uC_{28}H_{27}O_3$.

Myristinsaure Baryterde ist weiss, perlmutterglänzend, sehr leicht, zersetzt sich unter ihrem Schmelzpunkt. Das Salz besteht aus $\dot{B}aC_{28}H_{27}O_3$.

Myristinsaure Magnesia ist ein krystallinisches trocknes Pulver, etwas über 100^0 zusammensinternd, bei 140^0 durchsichtig, aber nicht geschmolzen, bei 150^0 ein wenig fliessend, bei höherer Temperatur zersetzt. Das Salz besteht lufttrocken aus $\dot{M}gC_{28}H_{27}O_3 + 3\dot{H}$.

Myristinsaures Aethyloxyd erhält man durch Behandlung der alkoholischen Säurelösung mit Chlorwasserstoffgas. Mit Alkohol gewaschen stellt es bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit dar, die auf verdünntem Alkohol schwimmt und bei allmählich abnehmender Temperatur in schönen grossen und harten Krystallen anschiesst. In heissem Alkohol ist der Aether leicht, in kaltem wenig löslich. Die Verbindung besteht aus $C_4H_5O + C_{28}H_{27}O_3$.

Die *Laurostearinsäure*, die von Sthamer und Görgey Pichurimtalgsäure genannt worden ist, hat $43{,}6^0$ C. Schmelzpunkt und wenn sie mit Myristinsäure auch nur wenig vermengt ist, erniedrigt sich der Schmelzpunkt, daher vielleicht die frühern Chemiker nur 42—43^0 C. beobachteten. Die Säure krystallisirt auch aus starkem Alkohol, aber

nur bei hinlänglich niedriger Temperatur (im Winter) und zwar schuppig, fast durchscheinend.

Die nachstehend angeführten Salze wurden eben so dargestellt wie die der Myristinsäure.

Die Laurostearinsäure besteht aus $C_{24}H_{24}O_4$.

Das *Silberoxydsalz* gleicht dem myristinsauren, aber es besteht aus feinen mikroskopischen Nadeln. Seine Zusammensetzung ist $\dot{A}gC_{24}H_{23}O_3$.

Das *Bleioxydsalz* ist ebenfalls dem entsprechenden myristinsauren sehr ähnlich, auch mikroskopisch-unkrystallinisch, schmilzt bei 110—120° C. und besteht aus

$$\dot{P}bC_{24}H_{23}O_3.$$

Das *Baryterdesalz* verhält sich wie das entsprechende myristinsaure. Seine Zusammensetzung ist $\dot{B}aC_{24}H_{23}O_3$.

Aus seinen Untersuchungen schliesst der Verf., dass der Walrath so wenig als die Butter fette Säuren enthalte, deren C_nH_n-Anzahl nicht durch 4 theilbar wäre.

XCVII.

Ueber die unorganischen Bestandtheile der Kartoffeln.

Von

Dr. Schulz-Fleeth.

(Pogg. Ann. XCII, p. 266, 1854, No. 6.)

In der Absicht, die Beziehungen der unorganischen Pflanzenbestandtheile zu den organischen zu erforschen, hat der Verf. die Kartoffeln zur Untersuchung gewählt und hat, so viel es sich thun liess, einzelne Bestandtheile der Kartoffeln ausgeschieden, wie z. B. die Stärke, die Schale u. s. w. und deren Salze ermittelt. Da er aber die organischen Elementarbestandtheile der fraglichen Substanzen nicht auch untersucht hat, so lassen sich zur Zeit noch

keine ergiebigen Resultate aus seinen Analysen erschliessen. Auch hatten die untersuchten Kartoffeln schon zu keimen begonnen und würde also die Analyse der organischen Bestandtheile von keinem besondern Werth gewesen sein.

In nachstehenden Tabellen sind die Resultate der Analysen zusammengestellt:

	Trockne Substanz in 100 Theilen frischer Kartoffeln.	Aschengehalt in 100 Th. frischer	Aschengehalt in 100 Th. trockner	Procentige Zusammensetzung der Asche mit $\ddot{C}$	Procentige Zusammensetzung der Asche nach Abzug der $\ddot{C}$		1000 Theile trockner Kartoffeln enthalten
I. Runde gelbe Kartoffel (Zuckerkartoffel).	21,36	1,225	5,03	48,46	57,44	$\dot{K}$	24,35
				15,47	18,34	KCl	7,78
				0,44	0,53	NaCl	0,22
				0,35	0,42	$\dddot{\bar{F}e}$	0,18
				0,71	0,84	$\dot{Ca}$	0,36
				2,12	2,52	$\dot{Mg}$	1,07
				14,06	16,67	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	7,07
				2,30	2,72	$\dddot{S}$	1,11
				0,44	0,53	$\ddot{Si}$	0,22
				15,65	—	$\ddot{C}$	7,87
II. Hellrothe Kartoffel	25,27	0,99	3,91	44,37	51,71	$\dot{K}$	17,39
				15,00	17,49	KCl	5,88
				1,30	1,52	NaCl	0,51
				0,44	0,51	$\dddot{\bar{F}e}$	0,17
				0,97	1,13	$\dot{Ca}$	0,38
				3,57	4,13	$\dot{Mg}$	1,40
				13,57	15,79	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	5,31
				5,52	6,45	$\dddot{S}$	2,17
				1,07	1,25	$\ddot{Si}$	0,42
				14,19	—	$\ddot{C}$	5,56
III. Blaue Kartoffel	22,58	1,00	4,44	45,94	55,30	$\dot{K}$	20,41
				12,65	15,23	KCl	5,62
				0,96	1,15	NaCl	0,43
				0,28	0,33	$\dddot{\bar{F}e}$	0,12
				0,82	1,00	$\dot{Ca}$	0,36
				3,88	4,63	$\dot{Mg}$	1,71

	Trockne Substanz in 100 Theilen frischer Kartoffeln.	Aschengehalt in 100 Th. frischer	Aschengehalt in 100 Th. trockner	Procentige Zusammensetzung der Asche mit $\ddot{C}$	Procentige Zusammensetzung der Asche nach Abzug der $\ddot{C}$		1000 Theile trockner Kartoffeln enthalten
III. Blaue artoffel				15,27	18,38	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	6,78
				2,48	3,00	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$	1,10
				0,82	1,00	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}i$	0,36
				16,92	—	$\ddot{C}$	7,54
IV. unkel-rothe artoffel	27,29	1,186	4,347	50,77	63,06	$\dot{K}$	22,07
				6,50	8,09	KCl	2,81
				0,27	0,31	NaCl	0,13
				0,32	0,38	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{F}}e$	0,14
				0,41	0,51	$\dot{C}a$	0,18
				3,69	4,59	$\dot{M}g$	1,61
				16,41	20,39	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	7,13
				1,95	2,42	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$	0,84
				0,21	0,26	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}i$	0,09
				19,48	—	$\ddot{C}$	8,47
V. Lange elbe K. Holländ. oder uckerk. enannt.)	27,97	1,011	3,615	51,84	64,99	$\dot{K}$	18,75
				5,02	6,29	KCl	1,81
				0,58	0,73	NaCl	0,21
				0,42	0,53	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{F}}e$	0,15
				1,25	1,57	$\dot{C}a$	0,45
				2,60	3,25	$\dot{M}g$	0,94
				15,22	19,08	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	5,50
				2,34	2,93	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$	0,84
				0,50	0,63	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}i$	0,18
				20,23	—	$\ddot{C}$	7,32
VI. Lange othe K. mit tief egenden Augen	21,05	0,55	2,631	44,63	53,05	$\dot{K}$	11,66
				3,25	3,86	KCl	0,85
				1,13	1,34	NaCl	0,29
				1,98	2,35	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{F}}e$	0,52
				2,96	3,52	$\dot{C}a$	0,78
				3,25	3,86	$\dot{M}g$	0,85
				21,47	25,50	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	5,61
				4,24	5,03	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$	1,11

	Trockne Substanz in 100 Theilen frischer Kartoffeln.	Aschengehalt in 100 Th.		Procentige Zusammensetzung der Asche			1000 Theile trockner Kartoffeln enthalten
		frischer	trockner	mit $\ddot{C}$	nach Abzug der $\ddot{C}$		
VI. Lange rothe K. mit tief liegenden Augen				1,27	1,51	$\dddot{Si}$	0,33
				15,82	—	$\ddot{C}$	4,13
VII. Runde weisse K.	23,666	1,047	4,423	51,03	65,93	$\dot{K}$	22,57
				9,41	12,15	KCl	4,16
				0,11	0,14	NaCl	0,05
				0,46	0,59	$\dddot{\overline{Fe}}$	0,20
				1,04	1,33	$\dot{Ca}$	0,45
				3,10	4,00	$\dot{Mg}$	1,37
				11,59	14,97	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	5,13
				0,34	0,44	$\dddot{S}$	0,15
				0,34	0,44	$\dddot{Si}$	0,15
				22,59	—	$\ddot{C}$	10,00

No. I. II. III. V. VII. waren auf derselben Feldmark gewachsen, welche guten und mittelguten Sandboden enthielt, No. VI. in einer Niederung, wo Raseneisenstein vorkam.

In nachstehenden Tabellen sind die Resultate von den Analysen der verschiedenen Theile der Kartoffeln zusammengestellt, welche folgendermassen getrennt wurden: Die Schale nahm der Verf. von gekochten Kartoffeln, nachdem sie mit destillirtem Wasser rein gewaschen war, das Stärkemehl aus den geriebenen und geschlämmten Kartoffeln, deren Rückstand, Faserstoff, ebenfalls analysirt wurde. Ein anderer Theil K. wurde zerrieben, abgepresst, filtrirt und der Saft durch Erhitzen coagulirt, das abgeschiedene Eiweiss wurde für sich und aus dem Filtrat davon der Rückstand nach dem Eindampfen untersucht.

Analyse der Kartoffelschalen.

	Trockne Schalen in 100 Theilen frischer Kartoffeln.	Aschengehalt in 100 Th. trockner Schalen.	Procentige Zusammensetzung der Asche			1000 Theile trockner Schalen enthalten
			mit $\ddot{C}$	nach Abzug $\ddot{C}$		
ı den toffeln ;er II.	0,35	8,733	51,71	72,86	$\dot{K}$	45,15
			2,30	3,25	[illegible]	2,01
			1,38	1,95	NaCl	1,21
			1,71	2,40	$\dddot{\bar{Fe}}$	1,49
			5,16	7,27	$\dot{Ca}$	4,51
			4,98	7,01	$\dot{Mg}$	4,35
			2,07	2,92	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	1,81
			0,30	0,40	$\dddot{S}$	0,24
			1,38	1,95	$\dddot{Si}$	1,21
			29,02	—	$\ddot{C}$	25,35
ı den toffeln er III.	0,313	10,320	47,31	68,10	$\dot{K}$	48,83
			2,99	4,31	KCl	3,08
			1,44	2,07	NaCl	1,48
			2,10	3,02	$\dddot{\bar{Fe}}$	2,16
			6,17	8,89	$\dot{Ca}$	6,36
			4,20	6,04	$\dot{Mg}$	4,33
			2,57	3,71	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	2,66
			0,30	0,43	$\dddot{S}$	0,31
			2,39	3,45	$\dddot{Si}$	2,47
			30,54	—	$\ddot{C}$	31,52
n den rtoffeln er VII.		9,724	49,88	69,56	$\dot{K}$	48,51
			0,81	1,14	KCl, NaCl	0,79
			2,20	3,07	$\dddot{\bar{Fe}}$	2,14
			9,12	12,72	$\dot{Ca}$	8,87
			5,03	7,02	$\dot{Mg}$	4,89
			2,52	3,51	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	2,45
			0,25	0,35	$\dddot{S}$	0,24
			1,89	2,63	$\dddot{Si}$	1,83
			28,30	—	$\ddot{C}$	27,52

Der Verf. konnte nicht ermitteln, ob die Kohlensäure schon als solche an das Kali gebunden war. Unter Kieselsäure ist sowohl gebundene, als beigemengter Sand zu verstehen.

Analyse der Kartoffelfaser (und beigemengter Substanzen).

Die analysirte Faser war entweder von abgeschälten oder auch ganzen Kartoffeln erhalten, immer aber betrug die Schale nur eine geringe Menge.

	Aschengehalt in 100 Th. trockner Faser.	Procentige Zusammensetzung der Asche			1000 Theile trockner Faser enthalten
		mit $\ddot{C}$	nach Abzug $\ddot{C}$		
Von No. II. abgeschält.	1,038	13,47	18,59	$\dot{K}$	1,40
		2,36	3,26	KCl, NaCl	0,24
		0,63	0,87	$\dddot{Fe}$	0,07
		30,94	42,72	$\dot{Ca}$	3,21
		5,75	7,93	$\dot{Mg}$	0,60
		16,07	22,17	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,67
		3,23	4,45	$\dddot{Si}$	0,33
		27,57	—	$\ddot{C}$	2,86
Von No. I. ungeschält	1,258	16,95	22,48	$\dot{K}$	2,13
		1,69	2,24	KCl, NaCl	0,21
		0,68	0,89	$\dddot{Fe}$	0,085
		29,66	39,33	$\dot{Ca}$	3,74
		5,08	6,74	$\dot{Mg}$	0,64
		1,86	2,47	$\dddot{Si}$	0,23
		24,58	—	$\ddot{C}$	3,09
		19,49	25,84	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	2,455
Von No. VI. geschält.	0,895	4,03	5,82	$\dot{K}$	0,36
		1,61	2,32	KCl, NaCl	0,14
		0,81	1,17	$\dddot{Fe}$	0,07
		41,13	59,30	$\dot{Ca}$	3,68
		5,65	8,14	$\dot{Mg}$	0,51
		13,71	19,77	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,23
		2,42	3,49	$\dddot{Si}$	0,22
		30,65	—	$\ddot{C}$	2,74

	Aschengehalt in 100 Th. trockner Faser.	Procentige Zusammensetzung der Asche			1000 Theile trockner Faser enthalten
		mit $\ddot{C}$	nach Abzug $\ddot{C}$		
n No. VII. geschält	0,704	6,30	8,51	$\dot{K}$	0,48
		2,36	3,19	KCl, NaCl	0,18
		0,80	1,06	$\dddot{\bar{F}}e$	0,06
		37,01	50,00	$\dot{C}a$	2,83
		5,51	7,45	$\dot{M}g$	0,42
		20,48	27,66	$\dddot{\dot{P}}$	1,56
		1,57	2,13	$\dddot{S}i$	0,12
		25,98	—	$\ddot{C}$	1,99

Aschenanalysen des vom Eiweiss befreiten Kartoffelsaftes.

	Aschengehalt in 100 Th. trocknen Extracts.	Procentige Zusammensetzung der Asche			1000 Theile trocknen Extracts enthalten
		mit $\ddot{C}$	nach Abzug $\ddot{C}$		
n No. II.	36,483	49,21	58,92	$\dot{K}$	179,54
		11,18	13,38	KCl, NaCl	40,77
		0,15	0,18	$\dddot{\bar{F}}e$	0,54
		0,88	1,05	$\dot{C}a$	3,22
		3,53	4,22	$\dot{M}g$	12,89
		15,15	18,13	$\dddot{\dot{P}}$	55,26
		3,33	3,99	$\dddot{S}$	12,16
		0,10	0,11	$\dddot{S}i$	0,36
		16,47	—	$\ddot{C}$	60,09
on No. I.	23,449	49,74	60,32	$\dot{K}$	116,63
		14,92	18,10	KCl, NaCl	34,99
		0,26	0,32	$\dddot{\bar{F}}e$	0,61
		0,78	0,95	$\dot{C}a$	1,84
		2,23	2,70	$\dot{M}g$	5,22
		11,91	14,44	$\dddot{\dot{P}}$	27,93
		2,62	3,17	$\dddot{S}$	6,14
		17,54	—	$\ddot{C}$	41,13

Analyse des Kartoffeleiweisses.

			1000 Th. trockn. Eiweisses enthalten
100 Theile trocknes Eiweiss enthalten nach Abzug der $\dddot{S}$, $\ddot{C}$ und Cl 0,683 Asche	44,68	$\dot{K}\dot{N}a$	3,05
	17,50	$\dddot{\bar{F}}e$	1,20
	8,04	$\dot{C}a$	0,55
	2,12	$\dot{M}g$	0,14
	27,66	$\ddot{\dddot{P}}$	1,89
	100,00		6,83

Die Phosphorsäure war hauptsächlich an Eisenoxyd gebunden, nur sehr wenig an Magnesia.

Die trockne Stärke der Kartoffeln enthielt nicht ganz $^2/_{10}$ p. C. Asche, die nicht weiter untersucht wurde.

Was die Methode der Analyse anlangt, so hat der Verf. die möglichste Vorsicht gebraucht, dass bei der Einäscherung nicht Chlormetalle sich verflüchtigen konnten, und sonst war sie dieselbe, die er schon früher bei seinen andern Untersuchungen angegeben hat. Natron und Kali wurden nach dem besten bekannten Verfahren von einander geschieden.

XCVIII.
Ueber die unorganischen Bestandtheile des Roggens.

Von

Dr. Schulz-Fleeth.

(Pogg. Ann. XCII, 419.)

	Aschengeh. in 100 Th. trockner Substanz.	100 Theile Asche enthielten:									
		K̇	K Cl	Na Cl	F̶̈e	Ċa	Ṁg	P̈	S⃛	S⃛i	C̈
I. Junge Pflanze mit Wurzeln, Mitte Januar.	7,151	37,9	12,77	1,72	1,37	3,11	3,80	18,27	2,76	6,21	12,07
1000 Th. trockn. Pflanz. enthielten		27,13	9,13	1,23	0,98	2,22	2,71	13,07	1,97	4,44	8,63
II. Junge Pflanze ohne Wurzeln, Mitte Mai	11,26	36,92	8,78	Spur	0,31	7,81	2,77	13,33	2,38	10,75	16,96
1000 Th. trockn. Pflanz. enthielten		41,57	9,89	Spur	0,35	8,80	3,11	15,01	2,70	12,10	19,09
III. Roggenpflanze i. d. Blüthe											
a) Halm ohne Aehren	5,30	32,95	6,36	0,63	0,29	6,99	2,75	11,75	0,98	21,09	16,22
1000 Th. trockn. Subst. enthielten		16,24	3,13	0,31	0,14	3,45	1,36	5,80	0,50	14,12	8,00
b) Aehren in der Blüthe	5,74	28,61	4,74	0,67	0,45	6,76	4,28	18,24	3,60	22,30	10,36
1000 Th. trockn. Subst. enthielten		16,41	2,91	0,38	0,26	3,78	2,45	10,46	2,07	19,25	5,94

Das Verhältniss der in ṄaC̈ löslichen S⃛i zu der ganzen darin enthaltenen war in III a. = 25,17 : 34,20, in III b. = 24,88 : 37,44.

		K̇	K Cl	Na Cl	F̶̈e	Ċa	Ṁg	P̈	S⃛	S⃛i	C̈
c) In Halm u. Aehren zusammen war	5,05	32,17	6,06	0,63	0,31	6,93	2,91	12,88	1,46	21,30	15,34
und in 1000 Theilen derselben		16,24	3,06	0,31	0,16	3,50	1,47	6,51	0,73	10,77	7,74

	Aschengeh. in 100 Th. trockner Substanz.	100 Theile Asche enthielten:									
		$\dot{K}$	K Cl	Na Cl	$\ddot{\overline{Fe}}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	$\overline{\dddot{P}}$	$\dddot{S}$	$\dddot{Si}$	$\ddot{C}$
IV.											
Reifes Roggenstroh											
a) Halme ohne Aehren und Wurzeln	4,90	18,29	3,78	0,88	0,15	8,82	2,27	6,81	2,40	44,01	12,61
1000 Theile trockner Substanz enthielten		8,96	1,85	0,43	0,09	4,33	1,12	3,34	1,17	21,58	6,12
Die in $\dot{Na}\ddot{C}$ lösliche $\dddot{Si}$ verhielt sich zu der gesammten = 50,36 : 55,32.											
b) Aehren	11,71	5,83	0,30	0,60	0,22	4,04	1,33	6,47	0,15	77,51	3,53
1000 Theile trockner Substanz enthielten		5,88	0,29	0,59	0,20	4,04	1,32	6,47	0,15	77,55	3,53
Verhältniss der in $\dot{Na}\ddot{C}$ löslichen $\dddot{Si}$ zur Gesammtmenge = 80,33 : 97,56.											
c) Zusammensetzung v. Stroh ohne Wurzeln	5,55	15,47	3,00	0,80	0,20	7,72	2,04	6,73	1,90	51,61	10,55
Verhältniss der in $\dot{Na}\ddot{C}$ löslichen $\dddot{Si}$ zur Gesammtmenge = 57,70 : 65,04.											
1000 Theile davon enthielten		8,58	1,80	0,45	0,10	4,30	1,13	3,74	1,04	28,63	5,71
V.											
Reife Roggenkörner	1,93	34,50	—	0,90	0,20	2,75	11,38	47,52	Spur	2,75	—
1000 Theile trockner Körner enthielten		6,66	—	0,18	0,04	0,53	2,19	9,17	—	0,53	—

100 Th. lufttrockner Körner enthielten 14,10 Th. Wasser.

100 Th. lufttr. Stroh mit Aehren enth. 63,051 trockne*) Körner.

---

*) Ob der Verf. hier unter trocken lufttrocken oder getrocknet bei höherer Temperatur versteht, giebt er nicht an. D. Red.

Die Roggenpflanze zur Zeit der Blüthe und das reife Stroh mit Korn wurden in einem Jahre von demselben Boden geerntet, von welchem im folgenden Jahre im Mai die Pflanzen geschnitten wurden. Die im Januar entlehnten jungen Pflanzen waren aber aus einem andern Boden entnommen.

Das untersuchte Stroh war dicht über der Erde abgeschnitten. In dem Aschengehalt von 100 Th. trockner Substanz ist die als Sand etwa beigemengte Kieselerde mit eingerechnet, weil die Methode der Trennung mittelst $\dot{N}a\ddot{C}$ unsicher ist.

XCIX.

Notizen.

1) *Zwei neue Mineralspecies.*

T. S. Hunt (Phil. Mag. Vol. VII, No. 48, p. 499) hat eine Stufe untersucht, welche Herr Prof. Williamson von Dr. J. Wilson in Perth erhalten hatte. Dieselbe stammte aus dem 2ten Loos der 9ten Bathurst-Concession und zwar wahrscheinlich aus dem krystallinischen Kalkstein jener Gegend. Sie bestand aus weissen dichten Pyroxen oder Diopsid mit silbergrauem Glimmer, bläulich-grünen Apatitkrystallen, etwas Kupferkies und einem milchweissen spaltbaren Calcit neben einer rosenrothen Species, die dem gewöhnlichen Wollastonit ähnelte. Die letztere zeigt Spaltbarkeit des schiefen rhombischen Systems, hat 3,5 Härte und 2,765—2,776 spec. Gew., Glasglanz bis Perlmutterglanz. Halbdurchscheinend. Bruch uneben. Farbe rosenroth bis pfirsichblüthroth.

Vor dem Löthrohr wird das Mineral weiss und undurchsichtig, indem es Wasser verliert, und schmilzt dann unter Aufblähen zu einem weissem Email. Mit Salzsäure gekocht wird es theilweis zersetzt unter Abscheidung pul-

verförmiger Kieselsäure. Bei der quantitativen Analyse wurden die Alkalien, nachdem das Mineral durch Schmelzen mit Kalk und Chlorcalcium aufgeschlossen, mit Wasser aus der geschmolzenen Masse als Chlormetalle ausgezogen, und nachdem die Lösung durch kohlensaures Ammoniak vom Kalk befreit war, wie gewöhnlich bestimmt. Zur Ermittlung der erdigen Bestandtheile wurde das Mineral mit kohlensaurem Natron geschmolzen. Das Resultat der Analyse ist:

$\dddot{\text{Si}}$	40,90	43,00	43,55
$\dddot{\text{Al}}$	28,10 (Al, Fe u. Mn)	27,80	27,94
$\dddot{\text{Fe}}$ u. $\dddot{\text{Mn}}$		0,70	0,20
$\dot{\text{Ca}}$	6,94	6,72	6,50
$\dot{\text{Mg}}$	3,99	3,83	3,81
$\dot{\text{K}}$	8,27	8,27	8,37
$\dot{\text{Na}}$	0,95	0,95	1,45
$\dot{\text{H}}$	9,00	9,40	8,61
	100,15	100,67	100,43

Dies Mineral nennt der Verf. *Wilsonit.* Es ist oft ganz eingelagert in den begleitenden krystallinischen Pyroxen, dessen Härte = 6,5, spec. Gew. = 3,186—3,192, Glas- bis Perlmutterglanz, Bruch muschlig bis uneben, durchscheinend bis halbdurchsichtig. Derselbe schmilzt vor dem Löthrohr schwer und unter Aufblähen zu einem farblosen Glas und zeichnet sich durch seinen beträchtlichen Gehalt an Thonerde aus, der bisher nur in den schwarzen eisenhaltigen Varietäten beobachtet ist. Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:

$\dddot{\text{Si}}$	51,50	50,90
$\dddot{\text{Al}}$	6,15	6,77 (Al u. Fe)
$\dddot{\text{Fe}}$	0,35	
$\dot{\text{Ca}}$	23,80	23,74
$\dot{\text{Mg}}$	17,69	18,14
Glühverlust	1,10	0,90
	100,59	100,45

Betrachtet man die Thonerde als einen Theil Kieselsäure ersetzend, so verhält sich der Sauerstoff der

$$\dddot{\text{Si}} + \dddot{\text{Al}} : \dot{\text{R}} = 30,05 : 14,95 = 2 : 1.$$

2) *Berichtigung, den Antigorit betreffend.*

Bei einer frühern Analyse dieses Minerals (s. dies. Journ. XXI, 105) hatte E. Schweizer einen Wassergehalt von 3,7 p. C. gefunden, bei einer neuern Wiederholung aber (Pogg. Ann. XCII, 495) 13,3 und 13,26 p. C. Glühverlust. Wie dies zugegangen, weiss S. selbst nicht zu erklären, er meint aber, dass das Gesammtresultat der frühern Analysen unrichtig sei.

---

3) *Eisenblau als jüngste Bildung.*

Vor einigen Jahren hat F. Sandberger schon im ältern Diluvium von Mosbach bei Wiesbaden Ueberzüge von Eisenblau auf fossilen Pferdezähnen gefunden. Neuerlich (Pogg. Ann. XCII, p. 494) wurden beim Chausseebau unweit Wahen (zwischen Wiesbaden und Langenschwalbach) Pferdezähne zum Vorschein gebracht, an denen die Zwischenräume der Schmelzfalten mit krystallinischem indigo- und smalteblauem Eisenblau ausgefüllt waren. Diese Pferdezähne gehörten zufolge ihres grossen Gehalts an organischer Substanz offenbar der gegenwärtigen Schöpfung an und die Bildung des Eisenblaus hat augenscheinlich durch die Einwirkung der Gewässer des sumpfigen Wiesenbodens stattgehabt, in welchem sich viel Raseneisenstein findet. Diese Entstehung hat viel Analoges mit der Bildung des Wawellits auf alten Schindangern (Breithaupt Paragenesis pag. 126).

---

4) *Ueber das ägyptische Natron und die Natronseen in Afrika.*

Das kohlensaure Natron, vermittelst dessen die grosse Menge Seife auf Kreta und in ganz Griechenland bereitet wird, kommt unter dem Namen „*latroni*" aus Alexandrien in den Handel. X. Landerer (Jahrb. d. Pharm. I, p. 338) fand in Syra dasselbe in Gestalt braungelber Klumpen, in deren Innern bisweilen Thierknochen, Hörner von Widdern u. dgl. stecken. Diese sonderbaren Beimischungen

erklären sich aus der Gewinnung des fraglichen Rohstoffs. Die in der Nähe von dem ehemaligen Hermopolis und Mo-Mo-Memphis (nach Strabo und Plinius wurde von den alten Römern dieser District „*Praefectura nitriotica*" genannt wegen der bedeutend reichen Natronproduktion) befindlichen Natronseen bedecken sich nämlich vom Monat April an fortdauernd mit einer Salzkruste von Soda, die mit Schaufeln weggenommen und in Körbe gefüllt zum Abtropfen in die sandigen Ufer der Seen eingegraben wird. Die Kruste erneuert sich bis in den Anfang Septembers, und damit die Krystallisation schneller von statten gehe, werfen die mit jener Ausbeutung beschäftigten Araber verschiedene Gegenstände, unter andern auch gestorbene Schafe, Esel und Kameele hinein, um deren Knochen sich dann die Salzkruste ansetzt, während die weichen Theile verfaulen. Diese Natronlauge brauchen auch die Araber zum Begiessen ihrer Dattelbäume, weil nach einer allgemeinen Erfahrung dies sehr vortheilhaft auf die Fruchtbarkeit des Baumes und die Süssigkeit der Früchte einwirken soll.

Das gewonnene Natron, dessen Gehalt an reiner Soda oft 48 p. C. beträgt, wird auf eigenen Tennen in der Sonne getrocknet und in Thierfelle eingestampft von den Caravanen nach Alexandrien gebracht.

---

5) *Arsengehalt des Eisenochers zu Rehme.*

Der Ocher, welcher sich einige 100 Schritte vom Bohrloche der Quelle zu Rehme absetzt, ist von lockerer Beschaffenheit und schön gelber Farbe und enthält nach Wackenroder (Archiv d. Pharm. 2. R. LXXVIII, 129) im Mittel 0,9301 p. C. arsenige Säure. Dieselbe wurde als Dreifach-Schwefelarsen bestimmt, indem der Ocher in Salzsäure gelöst, die Lösung mit schwefliger Säure und nach Entfernung des Ueberschusses der letztern mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Den Schwefelniederschlag löste man in kohlensaurem Ammoniak und fällte aus der

Lösung durch Salzsäure und Schwefelwasserstoff das Schwefelarsen wieder heraus, welches bei 100° getrocknet und gewogen wurde. Die Eisenocher folgender Mineralwässer haben bisher Arsengehalt nachweisen lassen.

Wiesbaden	3,03	p. C.	Äs	(aus dem Badehaus zum Adler)
	2,61	„	„	(„ „ „ d. Hn. Lade)
	3,88	„	„	(aus dem Kochbrunnen).
Alexisbad	0,9215	„	„	(Badequelle).
	0,1125	„	„	(Trinkquelle).
Liebenstein	0,6128	„	„	(aus dem Säuerling).
Driburg	0,0629	„	„	(dito).
Carlsbad	3,72	„	„	(dunkler Sprudelstein).

---

6) *Trennung der Wolframsäure von Zinnoxyd.*

Dieselbe gelingt nach W. P. Dexter (Pogg. Annalen XCII, 1854, No. 6, p. 335) am besten durch Reduction der beiden Substanzen mittelst Wasserstoffgas, wobei Zinnoxyd zu Zinn und Wolframsäure zu Wolframoxyd wird. Wenn die mit Wasserstoff geglühte Masse alsdann mit Salzsäure gekocht wird, so bleibt Wolframoxyd zurück und aus dem Filtrat lässt sich das Zinn durch Schwefelwasserstoff fällen. Eine directe Probe, in welcher D. 46,44 p. C. Zinnoxyd und 53,56 p. C. Wolframsäure angewendet hatte, gab ihm bei der Analyse 46,21 p. C. Zinnoxyd und 52,81 p. C. Wolframsäure.

Die Trennung durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali gelang nicht, indem sich $^1/_3$ der angewendeten Wolframsäure im Wasser mit auflöste.

---

7) *Ueber Augustin's Entsilberungsmethode.*

Das für manche silberhaltige Kupfersteine so vortheilhafte Entsilberungsverfahren Augustin's mittelst Kochsalzlösung hat doch nicht so allgemeine Anwendbarkeit gefunden, als man erwarten sollte, und der Grund davon liegt in einem bedeutenden Silberverlust, der auf manchen

Hütten eintritt, und nicht durch das Verstäuben beim Mahlen und Sieben des Steins allein verursacht sein kann. Plattner (Dingl. polyt. Journ. CXXXIII, 33) hat daher, in der Voraussetzung, dass beim Rösten schon eine Verflüchtigung des Chlorsilbers, durch andere flüchtige Verbindungen veranlasst, stattfinde, einige directe Versuche angestellt, welche jene Voraussetzung bestätigen. Auch ist es bekannt, dass in den Condensatoren, welche an manchen Röstöfen angebracht sind, trotz todtgerösteter Erze ein silberhaltiger Absatz sich findet, namentliah bei einem Gehalt an Schwefelblei im Stein. Die Beimengungen, welche in dem todtgerösteten Kupferstein ausser $\dot{Cu}$ vorhanden zu sein pflegen, sind $\dot{Pb}$, $\dot{Pb}\dddot{S}$, $\dot{Zn}$, $\dot{Zn}\dddot{S}$, $\dddot{\bar{Sb}}$, $\ddot{\bar{Sb}}$ und $\dot{Cu}\dddot{S}$. Wenn von diesen die schwefelsauren Salze und $\ddot{Sb}\dddot{\bar{Sb}}$ mit NaCl geglüht werden, zerlegen sie sich in flüchtige Chlormetalle, von denen PbCl und ZnCl sich leicht bei dem Zutritt der Luft in basische Salze und freies Chlor, bei Anwesenheit von Wassergas in basische Salze und Chlorwasserstoff zersetzen. Letzteres aber wirkt auf das $\dot{Cu}$ und bildet CuCl oder $\bar{Cu}Cl$, welches sich mit den andern Chlormetallen verflüchtigt. Diese entweichenden Chlormetalle nun sind es, welche beim Gutrösten des Steins den Verlust an Silber herbeiführen, indem sie das Chlorsilber in die Verflüchtigung mit hineinziehen, um so mehr, je stärker der Luftzug im Ofen ist.

Der Verf. wies dies durch directe Versuche nach: er setzte ein Gemenge von

10	Grm.	$\dot{Cu}$ (rein)
3	„	PbCl
0,6	„	AgCl (geschmolzen und fein zertheilt)

in einer 2 Fuss langen und $^3/_4$ Zoll weiten Porzellanröhre einer schwachen Glühhitze aus, indem er einen feuchten Luftstrom langsam durchleitete. Das Porzellanrohr mündete in die eine Oeffnung eines doppelt tubulirten Glasballons, während in dem andern Tubulus eine 4 Fuss lange $^3/_4$ Zoll weite Glasröhre senkrecht stand, und oben mit einem geräumigen Glaskolben so überdeckt war, dass die *Luft* durch den Apparat ungehindert durchgehen un

zwischen Kolben und Glasröhre in die Atmosphäre treten konnte. Bald zeigte sich im Glasballon ein Sublimat, welches immerfort zunahm und sich zuletzt beim Heisswerden des Ballons auch in die Glasröhre und den Kolben verbreitete. Das erkaltete, graulich-weisse Sublimat betrug 6,61 p. C. vom angewandten Gemenge und enthielt in 100 Theilen:

63,8 PbCl und $\dot{P}b$
32,8 €uCl
3,4 AgCl.

Der Anflug im Glasrohr und dem Kolben bestand hauptsächlich aus CuCl.

Es folgt also hieraus, dass die Augustin'sche Entsilberungsmethode besonders dann starken Verlust an Silber herbeiführen muss, wenn die Erze bleihaltig sind, dass aber auch andere flüchtige Chlorverbindungen bildende Metalle nachtheilig sind, deren Schwefelverbindungen beim Todtrösten sich nicht völlig in Oxyde zerlegen (die auf Kochsalz nicht einwirken), sondern schwefelsaure Salze hinterlassen.

---

8) *Verbesserter Gussstahl.*

J. Talabot zu Paris und J. M. Stirling zu Birmingham haben eine Methode gefunden, den Cementstahl, der geschmolzen werden soll, durch Zusätze gewisser Metalloxyde so zu modificiren, dass daraus ein Gussstahl von bestimmten Eigenschaften erhalten wird (Dingl. polyt. J. CXXXII, p. 201). Bekanntlich ist Stahl mit starkem Kohlegehalt hart, der mit geringerem Kohlegehalt weich. Schmilzt man ersteren mit 3—4 p. C. Magneteisenstein, oder mit $^1/_{50}$—$^1/_{200}$ gebranntem Kalk, so wird er weich. Setzt man aber zu weichem Stahl $^1/_{1000}$—$^1/_{2000}$ Zinnoxyd, so wird derselbe hart. Zinkoxyd, im Betrag von $^1/_{400}$—$^1/_{200}$ macht Stahl zähe.

Die Metalloxyde werden entweder zugleich mit dem Cementstahl in den Schmelztiegel eingesetzt, oder erst, wenn der Stahl im teigartigen Zustande ist.

---

9) *Reinigung der Schwefelsäure.*

Die bisher vorgeschlagenen Methoden, die käufliche Schwefelsäure von den Oxyden des Stickstoffs und der arsenigen Säure zu reinigen, welche theils in der Anwendung des schwefelsauren Ammoniaks (Pelouze), theils in der des Schwefels (Barruel) oder Papierschnitzel (Wackenroder), andrerseits in der Behandlung der verdünnten Säure mit Schwefelwasserstoff bestehen, sucht J. Löwe (Dingl. polyt. J. CXXXII, 205) durch andere kürzere zu ersetzen.

Um die Oxydationsstufen des Stickstoffs zu entfernen, wird bis 118° erwärmte Schwefelsäure mit trockner Oxalsäure so lange versetzt, als die Säure noch auf Eisenvitriol reagirt. Um die arsenige Säure wegzuschaffen, wird unter stetem Umrühren in erhitzte concentrirte Schwefelsäure feingeriebenes trocknes Kochsalz in kleinen Portionen eingetragen. Dabei entweicht das Arsen als $AsCl_3$.

---

10) *Jodhaltige rohe Salpetersäure.*

Dr. Mirus (Archiv d. Pharm. 2. R. LXXVIII, p. 271) erhielt aus der Fabrik von Schönebeck eine rohe Salpetersäure von 1,392 spec. Gew. bei +11° R., die farblos, von Schwefelsäure und Metalloxyden frei war und nur eine Spur Chlor enthielt. Ein Theil davon, bis 1,20 spec. Gew. verdünnt, blieb farblos. Als sie destillirt und der erste Antheil Destillat mit Silbersolution versetzt wurde, fiel ein weisser, schwach ins Gelbliche ziehender Niederschlag, der unlöslich in Ammoniak war. Beim Kochen füllte sich die Retorte mit Joddämpfen und das Destillat färbte Stärke blau. Die Jodreaction hörte auf, als bei der Destillation von 12 Pfund Säure 8—10 Unzen übergegangen waren. Es destillirte dann nur reine Säure mit einer Spur Chlor über.

Dieselbe Beobachtung hat auch schon Barreswill (*Journ. de Pharm. et Chim. T. XXIV*) gemacht und Wacken-

roder bestätigt sie ebenfalls. Wahrscheinlich rührt das Jod aus dem Chilisalpeter her.

---

11) *Aschenanalyse der Früchte von Prunus domestica.*

W. Tod (Archiv d. Pharm. 2. R. LXXVIII, 136) hat das Fleisch und die Kerne der reifen Zwetschen untersucht und folgendes Resultat erhalten:

Das frische Fleisch von 249,1 Grm. Zwetschen wog 232,41 Grm., bei 100° C. getrocknet 91,506. Die Kerne davon wogen 16,69 Grm., bei 100° C. getrocknet 11,536 Grm.

91,506 Grm. Fleisch gaben 14,0 Grm. Kohle, nach dem Ausziehen mit Wasser 0,36 Grm. Asche.

11,536 Grm. Kerne gaben 3,55 Grm. Kohle, nach dem Ausziehen mit Wasser 0,900 Grm. Asche.

	100 Th. trocknen Zwetschenfleisches enthielten:		100 Th. trockner Kerne enthielten:
$\dot{K}\dddot{S}$	0,398		0,059
$\dot{K}\ddot{C}$	0,315		0,006
$\dot{C}a_3\ddot{\ddot{P}}$	0,287		0,198
$\dot{C}a\dddot{S}$	0,046		0,044
$\overline{Al}\ddot{\ddot{P}}$	0,021	KCl	0,018
$\dot{M}g\ddot{C}$	0,052		0,120
$\dot{M}n\ddot{C}$	0,006		0,003
$\dot{C}a\dddot{S}i$	0,019	$\overline{F}e\ddot{\ddot{P}}$	0,040
$\dddot{S}i$	0,006		0,051
	1,150	$\dot{C}a\ddot{C}$	0,166
			0,705

100 Th. frische Zwetschen enthalten:

58,62 Th. Wasser,
40,75 „ organ.
0,63 „ unorg. Bestandth.

	Das Fleisch d. frischen Zw.	der frischen Kerne
	enthalten in 100 Theilen:	
Wasser	60,63	30,90
Org. Bestandth.	38,97	65,30
Unorg. „	0,40	3,80

---

12) *Analyse der Vogelbeeren.*

J. Byschl (Archiv. d. Pharm. 2. R. LXXVIII, 188) fand in 1000 Th. reifer Vogelbeeren:

691,00 Wasser,
309,00 feste Bestandth.

Letztere enthielten 10,464 Th. Asche.

Der ätherische Auszug bestand aus:	
Eisengrünendem Gerbstoff, Aepfelsäure, rothem Farbstoff und Kalksalzen	2,00
Wachsartiger Materie mit rothem Farbstoff und stearoptenartigem Oel	4,50
Der alkoholische Auszug enthielt:	
Zucker, gährungsfähig; „ nicht gährungsfähig (Sorbin)	8,22
Eisengrünenden Gerbstoff, Aepfelsäure, Bitterstoff und Kalksalze	198,78
Der wässrige Auszug enthielt:	
Gummigen Extractivstoff	10,50
Der salzsaure Auszug enthielt:	
In Humussubstanz verwandelte Materie	26,50
Pflanzenfaser, unlösl. Rückstand	58,50

Das Sorbin konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

---

13) *Darstellung des Nitrobenzids.*

Nach R. Böttger (Dingl. polyt. Journ. CXXXII, 76) erhält man nicht unbeträchtliche Mengen Nitrobenzid, wenn man Leuchtgas, sowohl aus Steinkohlen als aus Harz bereitet, durch rauchende Salpetersäure strömen lässt. Namentlich ist das Harzgas reich an Benzin und verdankt die Helligkeit seiner Flamme diesem Kohlenwasserstoff. Nach der Behandlung mit rauchender Salpetersäure hat es daher bedeutend von seinem Leuchtvermögen verloren.

Die Anwesenheit des Benzins im Leuchtgas lässt sich auch leicht nachweisen, wenn das Leuchtgas durch Alkohol eine Zeit lang geströmt ist und letzterer alsdann mit Wasser

vermischt wird. Dann scheidet sich unreines Benzin auf der Oberfläche aus.

---

14) *Ueber Fraxinin, die krystallisirbare Substanz in der Eschenrinde.*

Die von Keller in der Rinde von *Fraxinus excelsior* gefundene krystallisirbare Substanz, welche Buchner Fraxinin genannt und mit dem Mannit gleich zusammengesetzt fand (s. dies. Journ. LIX, p. 206), hat Stenhouse (Phil. Mag. Vol. VII, No. 48, p. 501) auch nach der von Keller vorgeschriebenen Methode dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt. Er erhielt ebenfalls Krystalle, die alle Eigenschaften des Mannits besassen und in 100 Th. aus

C	38,897
H	7,882
O	53,221

bestanden, also nichts anders denn Mannit waren. Keller hatte demnach seine Krystalle nicht gehörig von einem anhängenden Bitterstoff gereinigt.

---

15) *Darstellung des schwefelsauren Chinins.*

Nachstehendes Verfahren von Herring (Dingler's polyt. Journ. CXXXII, 211) beruht auf der Ausziehung des Chinins ohne Anwendung von Alkohol.

Man kocht die gepulverte Rinde mit Aetznatron, um die extractiven und gummiartigen Farbstoffe auszuziehen, dann nach dem Auswaschen drei Mal mit Schwefelsäure, das erste Mal mit stärkerer, die beiden folgenden Male mit schwächerer. Das letzte Decoct wird später zum Ausziehen frischer Rinde benutzt.

Die beiden ersten sauren Abkochungen dampft man bei 39° R. ein und filtrirt sie von etwa ausgeschiedenem Farbstoff ab. Die Lösung wird durch Natron gefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die aus der Lösung erhaltene Krystallmasse, welche aus unreinem schwefelsauren Chinin,

Chinidin und Cinchonin besteht, wird abgepresst, umkrystallisirt und die erhaltenen Krystalle reinigt man mittelst Thierkohle.

Um die durch das Aetznatron ausgezogenen Alkaloide nicht zu verlieren, wird die Lösung mit überschüssiger Salzsäure eingedampft und nach Entfernung ausgeschiedenen Farbstoffs mit Kalkhydrat gefällt. Aus dem Kalkniederschlag zieht man die Alkaloide mit Terpenthinöl oder Benzin aus und versetzt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, welche die Alkaloide aufnimmt und sich unter dem Oel ansammelt. Die schwefelsaure Lösung wird abgezogen und dann wie früher mit Natron behandelt.

---

12) *Weingeist aus dem Waschwasser des Krapps.*

Behufs der Bereitung der sogenannten Krappblumen wird bekanntlich die zermahlene Wurzel mit Wasser mehrmals gewaschen und der Rückstand alsdann getrocknet und unter dem Namen Krappblumen in den Handel gebracht.

Das Waschwasser enthält nun eine bedeutende Menge Zucker, der ohne weiteren Zusatz von Hefe in Gährung übergeht, da der Krapp selbst ein Ferment enthält. Die Gährung dauert indess länger, als in gewöhnlicher Zuckerlösung, nämlich 6—8 Tage. Man erhält in der Regel aus 2500 Gallonen Flüssigkeit von 30⁰ (Allan) 60 Gallonen Weingeist von 86—95 Volumproc.

(Dingl. polyt. Journ. CXXXII, p. 457.)

---

17) *Ueber das Opium aus der Agentur Benares.*

Aus einem Bericht des Gouvernements in Bengalen, welcher von Dr. med. Catwell durch Weppen mitgetheilt ist (Archiv d. Pharm. LXXVIII, 157. 275) und der über den Anbau des weissen Mohns und die Bereitung des Opiums genaue Auskunft giebt, entnehmen wir folgende bemerkenswerthe Thatsachen:

Wenn der Mohnsaft von den Bauern eingesammelt, durch das Aussetzen an der Luft im Schatten (für die Ausfuhr nach China) oder in der Sonne (für den einheimischen Verbrauch) zur gehörigen Consistenz gebracht und zu den üblichen Kugeln oder quadratischen Stücken, in denen das Opium verkauft wird, geformt ist, werden zwei Stück ausgewählt und dem Opiumprobirer in Calcutta übersendet. Die chemische Analyse der Opiumproduction in Benares ergab für die Jahre 1845—49 folgende Zusammensetzung des Opiums:

Jahr.	Kaltes wässeriges Extract aus 100 Gran.	Morphin in p. C.	Narcotin in p. C.
1845—46	51,29	2,48	5,26
1846—47	42,75	2,38	4,52
1847—48	41,84	2,20	5,68
1848—49	47,99	3,21	4,06

Es unterscheidet sich das bengalische vom türkischen und ägyptischen Opium durch den bemerkenswerthen Ueberschuss des Narcotins über das Morphin, der in allen Jahren constant ist. Ob dies in der verschiedenen Behandlung des Saftes nach dem Einsammeln liegt, indem man ihn in der Türkei mit Speichel schlägt, in Malwa in Leinöl taucht, ist unentschieden.

Im Februar 1850 frisch gesammelter Saft, von welchem nichts Flüssiges entfernt war, enthielt in 1000 Gran 1,11 Morphin und 3,27 Narcotin, 1000 Gran des bis zur probehaltigen Consistenz bei 92° C. eingedickten Saftes enthielten 24,9 Morphin und 30,9 Narcotin.

Im Februar frisch gesammelter Saft, bis 7ten Mai in einer Porzellanschale öfters umgerührt, bis er fest geworden, enthielt in 1000 Gran 26,1 Morphin und 32,8 Narcotin.

Der geringere Gehalt an Morphin und der grössere an Narcotin veranlasst zu der Frage, ob nicht etwa bei dem Stehen das Narcotin sich in Morphin verwandele?

Die aus dem eingesammelten Saft von der sich verdickenden Masse von selbst abfliessende braune Flüssigkeit (*Pussewah* genannt) enthält noch eine beträchtliche

Menge der Alkaloide; man lässt sie ebenfalls eindicken und verwendet die Masse zu den Hüllen der Opiumkugeln.

Nachtheilige Wirkungen des Opiums auf die damit beschäftigten Arbeiter, von denen ein Theil fortdauernd mit blossen Füssen in demselben herumstampft, ein anderer mit den Händen dasselbe durcharbeitet, haben sich nie beobachten lassen. Selbst die Europäer in der Factorei, die den ganzen Tag unter den gefüllten Kisten bei 35 bis 40° C. hin und her gehen, verspüren nie nachtheilige Wirkung davon.

---

18) *Vorkommen der Gerbsäuren in den Holzpflanzen.*

Die in dem Holzessig entdeckte Pyrosäure, welche die grösste Aehnlichkeit mit der Pyrogallussäure zeigte (dies. Journ. LXI, p. 374) hat nach Pettenkofer (Jahrb. der Pharm. I, 360) die Zusammensetzung der Pyrokatechusäure oder Brenzmorinsäure. Man erhält sie nicht nur aus der Rinde, sondern auch aus dem Holz selbst durch trockne Destillation, aber auch aus dem sehr fein zerkleinerten Holze, wenn dasselbe mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln und zuletzt mit Kalilauge hinreichend erschöpft wird. Aus dieser Thatsache lässt sich schliessen, dass jene Pyrosäure nicht blos aus einer Gerbsäure, sondern auch aus einem andern im Holze befindlichen Stoff entstehen kann, der in Alkohol, Wasser und Alkalien unlöslich ist und in naher Beziehung zu den Gerbsäuren stehen mag. Bei der trocknen Destillation von Stroh, Papier und Stärke bildet sich keine Spur der Pyrosäure.

---

19) *Ueber Indigprüfungen.*

Die Unzuverlässigkeit der Titrirmethoden Schlumberger's (mit Chlorkalk) und Bolley's (mit chlorsaurem Kali) veranlasste Mohr (Dingl. polyt. Journ. CXXXII, 363) ein neues voluminometrisches Verfahren mit übermangansaurem Kali zu versuchen. Man tröpfelt in die schwefelsaure Lösung des zu untersuchenden Indigos (nicht etwa

in die wässrige Suspension desselben) eine (mit Eisen austitrirte) Lösung des übermangansauren Kalis und schüttelt sogleich das Gefäss tüchtig um. Die Operation ist beendet, wenn die grünliche Farbe verschwunden und eine braune eingetreten ist. Man darf nicht zusetzen, bis die Farbe des übermangansauren Salzes erscheint, sonst verbraucht man zu viel, welches zur Oxydation anderer Stoffe dient, nicht aber des Indigblaus.

Die Lösung des Indigs in Schwefelsäure empfiehlt der Verf. in einem 4-Unzenglase zu bewerkstelligen, in welchem der fein gepulverte Indig mit mehren Unzen Granaten geschüttelt wird. Man nimmt auf 1 Grm. Indigo (lufttrocken) 12—15 Grm. $\dot{H}\dddot{S}$ und setzt das Ganze an einen warmen Ort. Wenn die Lösung erfolgt ist, giesst man sie in eine Literflasche und füllt diese mit Wasser voll.

Die titrirende Bestimmung des Indigos ist natürlich nur relativ, weil es äusserst schwer ist, reines Indigblau sich darzustellen. Man muss daher mehre Proben, unter denen vom sogenannten besten im Handelswerthe, zugleich anstellen.

---

20) *Ueber die Milch.*

Die Anwesenheit des Albumins in der Milch ist jetzt hinlänglich bekannt, aber mit der veränderten Eigenschaft, dass es durch Erhitzen der Milch bis 100° nicht coagulirbar ist. Morin (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XXV*, p. 423) hat deshalb eine Reihe Versuche angestellt, um zu ermitteln, welches die Ursache dieser Erscheinung sei und glaubt dieselbe darin gefunden zu haben, dass in der Milch das Albumin nicht mit einer Basis verbunden sei. Denn wenn man durch überschüssige Essigsäure coagulirte Milch vom Käsestoff abfiltrirt, so entsteht erst bei 100° in dem Filtrat ein weiteres Coagulum; versetzt man aber letzteres kalt erst mit Kali und dann mit Essigsäure, so entsteht sogleich ein Coagulum. Dasselbe geschieht auch, wenn man nur die zur Sättigung des Albumins erforderliche Menge Alkali zusetzt und die Flüssigkeit sich selbst

einige Stunden überlässt. Aehnlich verhält sich Hühnereiweiss. Da dieses die Eigenschaft auch des Caseïns ist, so scheint das letztere fast nur eine Modification des Albumins zu sein, welche in der Milch mit einer Basis verbunden ist. Die Versuche indessen, ein Caseïn künstlich mit Hülfe von Albumin und den erforderlichen Salzen, welche die Analyse angiebt, darzustellen, gelangen nicht und der Verf. glaubt, dass beide in der That wesentlich von einander verschieden seien, da sie beide entgegengesetzte Elektricitäten besitzen, das Caseïn positiv, das Albumin negativ ist.

Die Analyse einer Milch von einer namhaften Milchwirthschaft führte der Verf. auf folgende Art aus:

Das durch Essigsäure coagulirte Caseïn wurde gewaschen und getrocknet und mit Aether von der Butter befreit. Das aus den Molken durch Erhitzen coagulirte, gewaschene und getrocknete Eiweiss enthielt kein Fett mehr. Die von Käsestoff, Fett und Eiweiss befreiten Molken gaben beim Eindampfen einen Niederschlag von basisch-phosphorsaurem Kalk und beim weiterem Concentriren Milchzucker. Die Mutterlauge davon wurde zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei wieder etwas Milchzucker und phosphorsaurer Kalk ungelöst blieben, und die Lösung mit Alkohol versetzt, wodurch eine gallertartige Materie (oder eiweissartige nach Mialhe) gefällt wurde. Die alkoholische Flüssigkeit gab beim Abdampfen zur Trockne einen Rückstand, der beim Verbrennen 4 p. C. Asche hinterliess, die $\dot{C}a_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$, NaCl und $\dot{N}a\ddot{C}$ enthielt; von diesen mag 1 Theil des $\dot{N}a\ddot{C}$ als $\dot{N}a$ mit dem Caseïn verbunden gewesen sein.

In 1000 Grm. Milch waren enthalten an festen Bestandtheilen:

Caseïn	36,138	36,615 Grm.
Natron	0,477	
Butter		13,782
Albumin		3,904
Milchzucker		36,000
Gallertartige Materie		3,824
Gelatine		
In Alkohol Lösliches		5,424
Phosphors. Kalk		2,562
Chlornatrium		0,564
		102,675

Diese Milch war offenbar schon abgerahmt, da sie so wenig Butter enthielt.

Die Anwesenheit der gallertartigen Materie in der Milch hat der Verf. dadurch aufgefunden, dass er Milch durch Membranen diffundiren liess. Ohne Zweifel ist dies dieselbe Substanz, welche Fourcroy und Vauquelin schon in der Mutterlauge des Milchzuckers als nicht durch Säuren coagulirbar, durch Gerbstoff und Chlor fällbar und gegohrenem Kleber ähnlich beschrieben. Sie ist auch, wie Corvisart (C. R. XXXV, 244) bewies, in dem Hühnereiweiss enthalten.

Gelatine ist als solche in der Milch enthalten, denn wenn man die Flüssigkeit, aus welcher der Milchzucker herauskrystallisirt ist, mit wenig Alkohol versetzt, um sie vor Fäulniss zu hüten, so erstarrt sie nach einer gewissen Zeit zu einer Gallerte mit allen bekannten Eigenschaften dieser Substanz.

Directe Versuche zeigten, dass das Caseïn der Körper ist, welcher mit Fett die Emulsion bildet; dies thut die Gelatine nur in einem geringeren Grade, aber die so gebildete Emulsion hat mehr Beständigkeit. Man könnte diese Gelatine, um an ihr beträchtliches Vorkommen in der Milch zu erinnern, Galaktine nennen.

---

21) *Veränderung des Bluts nach Genuss von Leberthran und Cocusnussöl.*

Nach Theoph. Thompson (Philos. Magaz. Vol. VII, No. 48, p. 521) wurde das Blut der Phthisiker in Folge des Genusses von Leberthran und Cocusnussöl reicher an Blutkörperchen. Die Analyse des Bluts hat Dugald Campbell in folgender Art ausgeführt:

Die abgelassene und gewogene Menge Blut wurde nach dem Coaguliren auf Löschpapier 4—5 Stunden lang getrocknet, der Rückstand gewogen und in zwei Theile getheilt, wovon der eine im Wasserbad getrocknet, der andere in kaltem Wasser bis zum Farbloswerden macerirt, dann getrocknet, mit Alkohol und Aether behandelt und

endlich ebenfalls gewogen wurde. Aus der Differenz des rückständigen Fibrins und des trocknen Klumpens wurde die Blutkörperchenmenge berechnet. So erhielt man bei 7 Schwindsüchtigen:

		Blutkörper.	Fibrin.
1. Stadium vor Genuss d. Leberthrans	(Mann)	129,26	4,52
	(Weib)	116,53	13,57
2. „ nach „ „ „	(Mann)	136,47	5,00
	(Weib)	141,53	4,70
3. „ „ „ „ „	(Mann)	138,74	2,23
3. „ „ „ „ Cocusnussöl	(Mann)	139,95	2,31
	(dito)	144,94	4,61

Das angewendete Cocusnussöl war ein reines Oleïn, erhalten durch Auspressen des rohen in Ceylon und Malebar aus Copperah (getrockneten Cocusnusskernen) dargestellten Cocusöls, gereinigt durch Behandlung mit Alkali und wiederholtes Waschen mit Wasser. Es brennt mit schwach blauer Flamme und gehört zu den nicht trocknenden Oelen.

Mandelöl und Olivenöl leisteten nicht dieselben Dienste wie Leberthran und Cocusnussöl.

---

22) *Zersetzungsprodukte der Proteïnkörper.*

Lässt man rauchende Salpetersäure, mit $^1/_2$ Vol. concentrirter Salzsäure vermischt, auf Hühnereiweiss, Kleber oder Fibrin einwirken, so destillirt nach Dr. Mühlhäuser (Jahrb. d. Pharm. I, p. 330) mit saurem Wasser ein farbloser Körper über und in der Retorte bleibt eine klare syrupdicke Masse zurück, über welcher eine Mutterlauge schwimmt, aus der bei Zusatz von Wasser und dann von Alkohol noch mehr der letzterwähnten Masse erhalten werden kann.

Den flüchtigen überdestillirten Körper nennt der Verf. *Chlorozol* und beschreibt ihn als kaum gelblich gefärbtes, stark saures Oel von 1,555 spec. Gew. und sehr heftig die Augen reizendem Geruch. Es ist sehr wenig in Wasser, *leicht* in Alkohol löslich, lässt sich ohne Wasser nicht un-

zersetzt destilliren, für sich stark erhitzt verpufft es heftig. Die Analyse gab Zahlen, welche sich der Formel

$$C_8H_3Cl_3N_2O_8$$

nähern, wiewohl die Zahlen im Chlor- und Wasserstoffgehalt bei verschiedenen Analysen sehr abweichen. Erhitzt man Chlorazol bis 140° C., so destillirt ein demselben in den Eigenschaften ähnlicher Körper über, der aber nach der Analyse nur eine Zusammensetzung liefert, die (obwohl mit sehr schwankenden Zahlen) sich der Formel

$$C_4H_2Cl_3NO_4$$

nähert.

Der in der Retorte zurückgebliebene nicht flüchtige Körper, mit Wasser gehörig gewaschen, bildet eine an der Luft röthlich oder bräunlich werdende Flüssigkeit von saurer Reaction, der Consistenz des Terpenthins und 1,36 spec. Gew. Sie riecht ähnlich wie Bittermandelöl, schmeckt bitter, macht auf Papier einen Fettfleck und löst sich in Alkohol, nur wenig in Wasser. Beim Erhitzen bräunt sie sich und hinterlässt eine aufgeblähte leicht verbrennliche Kohle. Die Analyse ergab mit denselben Schwankungen wie bei den vorerwähnten Körpern Zahlen, welche sich der Formel $C_{24}H_{12}Cl_3NO_8$ nähern.

---

23) *Die sichere Erkennung von Blutflecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.*

Die beste Erkennung von Blutflecken beruht bekanntlich auf dem Dichroismus der Lösung des Blutroths in Alkali. Ist der Blutfleck auf einem ungefärbten Gewebe, so hat die Erkennung meist keine Schwierigkeit, indem das Blutroth durch längere Digestion in kaltem Wasser sich löst und das Rückständige unter dem Mikroskop als Fibrin erkannt wird. Setzt man zu einer Lösung des Blutroths Chlorwasser, so entfärbt sie sich und auf derselben schwimmen alsdann weisse Flocken. Salpetersäure verursacht eine weissgraue Fällung, Galläpfeltinctur eine schwach violette.

Ist aber der Blutfleck auf Eisen und mit Rost untermischt, so löst sich das Blutroth in kaltem Wasser nicht mehr, sondern erst durch Kochen der Masse mit Kalilösung erhält man die rothe, grünliche Lösung. Ist das Blut auf Eisen eingetrocknet, so löst sich der Fleck leicht ab, während die blossen Rostflecken fest sitzen. Durch die Ammoniakentwicklung beim Erhitzen von Eisenrost wird die Anwesenheit des Bluts nicht festgestellt, da bekanntlich Eisenoxyd Ammoniak verdichtet. Aber wenn ein mit Blut vermischter Eisenrost mit Kalium erhitzt wird, so bildet sich Cyankalium.

Das Verhalten des Bluts gegen Eisenoxyd hat H. Rose (Jahrb. d. Pharm. I, 365) durch besondere Versuche ermittelt, deren Resultat Folgendes ist: Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat fällt aus verdünntem Blutroth dasselbe vollständig nach 24 Stunden aus, geglühtes Eisenoxyd nur theilweis. Eisenchlorid mit wenig Blutroth versetzt und durch Ammoniak gefällt, giebt ein Filtrat, in welchem kein Blutroth mehr enthalten ist. Eisenammoniakalaun, eben so behandelt, verhält sich etwas anders, das Blutroth fällt durch Ammoniak nur dann, wenn jener Salmiaklösung zugesetzt ist.

Thonerdehydrat verhält sich ähnlich wie Eisenoxydhydrat, nur scheint eine grössere Menge desselben dazu zu gehören, um das Blutroth zu entziehen. Gepulverter Thon braucht lange Zeit, um aus einer verdünnten Flüssigkeit das Blutroth zu fällen und das letztere fängt während der Zeit schon an, sich zu zersetzen. Immer aber ist in dem rückständigen Thon durch Kalilösung das Blutroth zu entdecken. Aus einer concentrirten Blutrothlösung nimmt gepulverter Thon selbst nach langer Zeit kein Blutroth auf.

In humusreicher Erde sind Blutflecken schwer zu erkennen, da Wasser kein Blutroth auszieht und die Auflösung in Kali dunkelbraun gefärbt ist. In solchem Fall ist es am besten, die Kalilösung mit Chlorwasser zu versetzen und zu sehen, ob sich weisse Flocken ausscheiden.

---

24) *Preisaufgabe.*

Die physikalisch-mathematische Classe der Berliner Akademie der Wissenschaften hat folgende Preisaufgabe, welche im Jahre 1851 aufgegeben war, aber keine Beantwortung erhalten hatte, auf weitere drei Jahre bis zum Jahre 1857 verlängert.

„Die Theorie des hydraulischen Mörtels ist bereits in vieler Hinsicht aufgeklärt worden. Sie beruht offenbar auf einer Bildung zeolithartiger Silikate. Noch kennt man aber das chemische Verhalten der Verbindungen, die sich bei Anwendung der verschiedenen Mörtel bilden, nicht genau genug. Die Akademie wünscht eine umfassende Arbeit über diesen Gegenstand, und besonders eine nach zweckmässigen Methoden angestellte Untersuchung der Produkte der Mörtelbildung.“

Die ausschliessende Frist für die Einsendung der Beantwortungen dieser Aufgabe, welche nach der Wahl der Bewerber in deutscher, lateinischer oder französischer Sprache geschrieben sein können, ist der 1. März 1857. Jede Bewerbungsschrift ist mit einem Motto zu versehen und dieses auf dem Aeussern des versiegelten Zettels, welcher den Namen des Verfassers enthält, zu wiederholen. Die Ertheilung dcs Preises von 100 Dukaten geschieht in der öffentlichen Sitzung am Leibnizischen Jahrestage im Monat Juli des gedachten Jahres.

---

25) *Ueber die Acetontheorie.*

Von G. Städeler.

Vor etwa einem Jahre hatte ich die Ehre, der Königl. Gesellschaft d. Wissensch. zu Göttingen eine Abhandlung „*Untersuchungen über das Aceton*“ vorzulegen, aus welcher ein sehr gedrängter Auszug in den Nachrichten der Gesellschaft (Juni 1953) mitgetheilt wurde. Die zahlreichen interessanten Verbindungen und Zersetzungsprodukte des Acetons, auf welche ich die Aufmerksamkeit der Chemiker lenkte, liessen keinen Zweifel darüber, dass dasselbe als

der Methyläther des Aldehyds zu betrachten sei, womit auch seine Bildung aus essigsauren Salzen im Einklang steht, wenn man mit Frankland*) die Essigsäure als Methylameisensäure betrachtet. Ich habe dies durch einfache Formeln nachgewiesen.

Meine Untersuchungen hatten mich also zu derselben Ansicht über die Constitution des Acetons geführt, die schon im Jahre 1840 von Löwig ausgesprochen wurde, als es ihm gelang, unter den Zersetzungsprodukten desselben durch Kali die Gegenwart von Holzgeist nachzuweisen. Löwig sagt ganz unzweideutig (Pogg. Ann. L, p. 308): „*Demnach kann das Aceton angesehen werden als eine Verbindung von Acetyloxyd mit Holzäther:* $C_2H_3O.C_4H_3O = C_6H_6O_2$“ und sowohl in seinem Grundriss der organischen Chemie, wie in andern chemischen Werken findet man diese Ansicht aufgeführt.

Es musste mich daher überraschen, als ich in einem der letzten Hefte dieses Journals**) eine gegen mich gerichtete Bemerkung von Herrn Chancel über die Acetontheorie fand. Dieser Chemiker findet es nämlich höchst auffallend, dass ich in der oben erwähnten Abhandlung *verschwiegen habe, dass die Resultate meiner Untersuchungen nichts anderes sind, als eine neue Bestätigung einer von ihm im Jahre* 1845 *und* 51 *aufgestellten Theorie*, und er findet sich veranlasst hinzuzufügen, *dass dadurch der Anschein entstehe, als wäre ich selbst der Urheber derselben.*

Ich erwiedere hierauf nur, dass, wenn Herr Chancel glaubt, einen Prioritätsstreit führen zu müssen, er sich zunächst an Herrn Löwig zu wenden hat.

Zürich, im September 1854.

---

*) Herr Chancel glaubt irgendwo gesagt zu haben „*die flüchtigen Säuren der homologen Reihe* $C_nH_nO_4$ *deriviren von der Ameisensäure. Die Essigsäure ist Methylameisensäure*“. Es wäre gut, wenn Herr Chancel hierfür ein Citat beigebracht hätte, denn deutsche Chemiker werden sich ausser Stand sehen, ihm die gebührende Ehre für die ausgesprochene Ansicht zu erweisen, da dieselbe schon vor drei Jahren in deutschen Lehrbüchern (z. B. in Schlossberger's Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl., S. 147) unter Frankland's Namen aufgenommen worden ist.

**) Bd. LXII, 320.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

